# ZEITSCHRIFT

FÜR

# PHYSIKALISCHE CHEMIE

## STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-STOCKHOLM, BECKMANN-BERLIN, BERTHELOT-PARIS, BREDIG-KARLSRUHE, BRÜHL-HEIDELBERG, COHEN-UTRECHT, GOLDSCHMIDT-KRISTIANIA, GULDBERG-KRISTIANIA, GUYE-GENF, HABER-BERLIN, HANTZSCH-LEIPZIG, HORSTMANN-HEIDELBERG, LANDOLT-BERLIN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LEHMANN-KARLSRUHE, MENDELEJEFF-ST. PETERSBURG, MENSCHUTKIN-ST. PETERSBURG, L. MEYER-TÜBINGEN, V. MEYER-HEIDELBERG, NERNST-BERLIN, NILSON-STOCKHOLM, NOYES-PASADENA, PETTERSSON-STOCKHOLM, PFAUNDLER-GRAZ, RAMSAY-LONDON, RAOULT-GRENOBLE, RICHARDS-CAMBRIDGE, SCHIFF-MODENA, SPRING-LÜTTICH, STOHMANN-LEIPZIG, THOMSEN-KOPENHAGEN, THORPE-LONDON, WAAGE-KRISTIANIA, WALDEN-ROSTOCK, WEGSCHEIDER-WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

**WILH. OSTWALD** UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

**M. BODENSTEIN** UND **C. DRUCKER**

---

**136. BAND, 1/2. HEFT**

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
[illegible]

Ausgegeben August [illegible]
Printed in Germany

# Inhalt.



## Bücherschau.



---

## Bemerkung.

Von Abhandlungen, die $1^1/_2$ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstrasse 22.

# Über die chemische Veränderung von Säuren und Salzen in Lösung auf Grund refraktometrischer Daten.

Von

A. Hantzsch und F. Dürigen.

(Eingegangen am 7. 6. 28.)

## Experimenteller Teil.

Die folgende Mitteilung enthält die experimentellen Grundlagen der aus ihnen abgeleiteten und bereits an dieser Stelle[1]) veröffentlichten theoretischen Ergebnisse.

Unter gleichem Titel haben wir gezeigt, dass die Molekularrefraktionen von Elektrolyten in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen auf Grundlage einfacher chemischer Vorgänge, nämlich der Salzbildung von Säuren und Hydratation von Säuren und Salzen, befriedigend zu erklären sind. Da in dieser Arbeit ausschliesslich die theoretische Bedeutung des Lichtbrechungsvermögens behandelt wurde, veröffentlichen wir jetzt die experimentellen Einzelheiten.

### Apparatur.

Zur Ausführung der Messungen benutzten wir ein Refraktometer nach Pulfrich[2]), in der sogenannten Neukonstruktion von Zeiss und als Lichtquelle eine gewöhnliche Natriumflamme, bestehend aus Bunsenbrenner, Platinlöffel und schwarzem Schirm. Der Trog wurde anfangs mit Formaldehydgelatine auf das Refraktometerprisma aufgekittet, später, da sich diese Befestigungsart nicht als dauerhaft erwies, ausschliesslich mit dem Präparat Syndetikon. Letzteres zeigte sich selbst gegen die stärksten Säuren beständig. Der Prismentrog war mit einem eingeschliffenen Temperiergefäss versehen und letzteres mit einem genau geeichten Thermometer.

Zur Bestimmung der Dichte der Lösungen diente ein mit einem Thermometer versehenes Pyknometer[3]) vom Rauminhalt 25 cm³. Das zugehörige Thermometer war auf das Refraktometer-Thermometer geeicht, so dass die Bestimmung des Brechungsexponenten und die des spez. Gewichts bei übereinstimmender Temperatur erfolgten. Wir rechneten mit der scheinbaren auf Wasser von 20° C bezogenen

[1]) A. Hantzsch und F. Dürigen, Z. physikal. Chem. **134**, 413. 1928. [2]) Roth-Eisenlohr, Refr. Hilfsbuch S. 22. [3]) Roth-Eisenlohr, Refr. Hilfsbuch S. 64, Fig. 25.

Dichte $D\frac{20}{20}$ und nicht mit der wahren, auf den absoluten Raum bezogenen $D\frac{20}{4}$. Auf den Gang der Molekularrefraktion hat dieser Unterschied in der Berechnung der Dichten keinen Einfluss, er macht sich höchstens in einer sehr geringen Parallelverschiebung der Refraktionskurven geltend. — Zur Eichung von Pyknometer und Refraktometer wurde frisch dargestelltes Leitfähigkeitswasser benutzt.

## Die verwendeten Säuren und Salze.

### 1. Säuren.

Perchlorsäure wurde wasserfrei gewonnen durch Vakuumdestillation von 1 Teil käuflicher 70 %iger Perchlorsäure nach Zusatz von 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure. Die Apparatur war die von K. Schaefer[1]) zur Herstellung absoluter Salpetersäure benutzte. Wiederholte Titrationen erwiesen die Säure übereinstimmend als 100 %ig. Das Verdünnen mit wenig Wasser geschah sehr vorsichtig unter Kühlung mit Eis-Kochsalz. Für die verdünnten Lösungen bedienten wir uns einer 20 %igen Säure von Kahlbaum, die in der später beschriebenen Weise genau titriert wurde.

Benzolsulfosäure wurde in konzentriertester wässeriger Lösung aus käuflicher Benzolsulfosäure (Kahlbaum) hergestellt und auch in der später beschriebenen Weise genau titriert.

Jodwasserstoffsäure wurde aus Kahlbaumscher Säure vom spez. Gewicht 1·5 nach Erhitzen mit rotem Phosphor unter Rückflusskühlung und Destillation schwach gelblich erhalten, färbte sich jedoch bei der Bestimmung der Dichte und des Brechungsexponenten durch den nicht zu vermeidenden Luftsauerstoff bräunlich und änderte ihren Gehalt während jeder Messung, so dass die erhaltenen Resultate nicht genau sind.

Bromwasserstoff wurde aus Anthracen und Brom entwickelt, zur Entfernung von mitgerissenem Brom über Anthracen geleitet und in Wasser gelöst.

Chlorwasserstoff wurde aus reinstem Chlornatrium (Kahlbaum) in üblicher Weise dargestellt.

Salpetersäure wurde in der von K. Schaefer[2]) benutzten Apparatur aus 1 Teil einer etwas wasserhaltigen Säure vom spez. Gewicht 1·4 und 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe von

[1]) K. Schaefer, Z. anorgan. Chem. **97**, 292. 1916. [2]) Loc. cit.

etwas Harnstoff durch Destillation 98·6 %tig erhalten und diente zur Messung der konzentrierten Lösungen; für die verdünnten wässrigen Lösungen wurde die gewöhnliche 2 norm. Säure benutzt.

Schwefelsäure wurde 100%ig nach der Vorschrift von A. Hantzsch[1]), durch Bestimmung des Schmelzpunktes von 10·46 erhalten.

Die halogenierten Monocarbonsäuren wurden sämtlich mehrmals umkristallisiert bzw. destilliert und bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorpentoxyd getrocknet.

### 2. Salze.

Alle untersuchten Neutralsalze wurden mehrmals umkristallisiert. Silberperchlorat wurde aus frisch hergestelltem Silberoxyd und der berechneten Menge 70 %iger Perchlorsäure bereitet. Nach Eindampfen des Filtrates wurde das äusserst hygroskopische Salz im Aluminiumblock bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und durch Analyse als wasserfrei erwiesen.

Bei der Ausführung der Versuche gingen wir stets von einer bestimmten Wägeform der betreffenden Substanz aus. Diese Wägeform, gleichviel ob eine feste Substanz oder eine Lösung von genau bestimmtem Gehalt, wurde jeweils auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Jedoch wurde niemals eine Lösung fortlaufend verdünnt, da auf diese Weise Beobachtungsfehler multipliziert und — wie wir uns überzeugten — stets ungenaue Resultate erhalten werden.

Die in den folgenden Tabellen wiedergegebenen spez. Gewichte sind Mittelwerte aus zwei unabhängigen Messungen, die Brechungsexponenten Mittelwerte aus acht Ablesungen bei übereinstimmender Temperatur. Die Ablesungen selbst wurden bis auf 15 Bogensekunden abgeschätzt.

Die Fehlergrenze des Brechungsexponenten beträgt 2 und die der Dichten 5 Einheiten der fünften Dezimale.

Die grössten Fehlerquellen bei der Berechnung der Molekularrefraktion rühren indessen weniger von diesen beiden Faktoren, als vielmehr von der ungenauen Bestimmung des Prozentgehaltes her. Schon Chéneveau[2]) weist darauf hin, dass die meisten Irrtümer bei

[1]) A. Hantzsch, Z. physikal. Chem. **61**, 260. 1908. [2]) Chéneveau, Ann. Chim. Phys. (8) **12**, 379. 1907.

der Berechnung der Molekularrefraktion der ungenauen Titration zuzuschreiben sind. Wir haben daher die volumetrische Methode nach Möglichkeit ausgeschaltet, indem wir, wenn irgend angängig, die absolute Säure als Wägeform benutzten. Der Gehalt der Halogenwasserstoffsäuren wurde gewichtsanalytisch für eine Vorratslösung bestimmt, die dann ihrerseits auf die erforderliche Konzentration verdünnt wurde. Nur der Gehalt der verdünnten Lösungen von Perchlorsäure, Benzolsulfosäure und Salpetersäure wurde durch Titration gefunden und zwar in der Weise: Zehn verschiedene, genau gewogene Mengen der Ausgangslösung wurden mit 1 norm. Natronlauge direkt mit empfindlichem Lackmus als Indicator titriert, für jede einzelne Einwage wurde der Prozentgehalt an Säure berechnet und dann das Mittel der zehn so gefundenen Werte zur Berechnung der Molekularrefraktion der Ausgangslösung benutzt. Auf diese Weise wurde die Verwendung der mehr oder minder ungenauen Messgeräte möglichst vermieden.

## Die Messresultate und deren Erläuterungen.

Von den folgenden Tabellen sind die von Chéneveau[1]), Le Blanc und Rohland[2]), Zecchini[3]) und Wasastjerna[4]) der Literatur entnommen und nötigenfalls auf die quadratische Formel umgerechnet worden.

Es bedeuten die Abkürzungen:

$t$ = Beobachtungstemperatur.

$p$ = Prozentgehalt = Anzahl Gramm gelösten Stoffes in 100 g Lösung.

$D\frac{t}{t}$ = scheinbare Dichte, bezogen auf Wasser von $t°$ C.

$D\frac{t}{4}$ = wahre Dichte, bezogen auf den absoluten Raum.

Mole $H_2O$ = Mole Wasser pro Mol gelösten Stoffes.

$n_D$ = Brechungsexponent für Natriumlicht.

$R$ = Spezifische Refraktion

$$= \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}\cdot\frac{100}{p} - \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\cdot\frac{1}{d_0}\,\frac{100-p}{p}.$$

[1]) Ann. Chim. Phys. (8) **12**, 220. 1907. [2]) Z. physikal. Chem. **19**, 260. 1896.
[3]) Gazz. chim. Ital. **35**, 70. 1907. [4]) Act. Soc. scient. Fenn. **50**, 61. 1920.

$MR$ = Molekularrefraktion

$$= \left[\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}\cdot\frac{100}{p} - \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\cdot\frac{1}{d_0}\cdot\frac{100-p}{p}\right]\cdot MG.$$

$MG$ = Molekulargewicht des gelösten Stoffes.

Die Mole Lösungsmittel sind mit dem Rechenschieber berechnet worden, da diese Genauigkeit für die graphische Darstellung der Refraktionskurven genügt, alle anderen Werte logarithmisch. Als Brechungsexponent für reines Wasser von 20° C diente der Wert $n_D^{20}$ = 1·33300, als scheinbare Dichte des Wassers bei 20°: $D\frac{20}{20}$ = 0·99717. Als Reihenfolge der Tabellen haben wir die Säuren nach Abnahme ihrer Acidität gewählt.

**Perchlorsäure und Perchlorate.**

| $t^0$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{t}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Perchlorsäure in Wasser. | | | | |
| 20 | 100 | 0 | 1·7676 $D\frac{t}{4}$ [1] | 1·38189 | 0·13162 | 13·22 | Verfasser |
| 50 | 84·73 | 1·005 | 1·7756 $D\frac{t}{4}$ [2] | 1·41437 | 0·1291 | 12·97 | „ |
| 20 | 69·892 | 2·41 | 1·6638 | 1·41542 | 0·12667 | 12·73 | „ |
| 20 | 30·691 | 12·6 | 1·2075 | 1·35793 | 0·1266 | 12·72 | „ |
| 20 | 15·845 | 29·6 | 1·09485 | 1·34448 | 0·1261 | 12·67 | „ |
| 20 | 12·265 | 39·9 | 1·0710 | 1·34145 | 0·1263 | 12·69 | „ |
| 20 | 5·2994 | 99·7 | 1·0277 | 1·33644 | 0·1261 | 12·67 | „ |
| | | | Natriumperchlorat in Wasser. | | | | |
| 20 | 20·034 | 27·2 | 1·1305 | 1·34624 | 0·11744 | 14·38 | Verfasser |
| 20 | 6·3596 | 100 | 1·03657 | 1·33707 | 0·1174 | 14·37 | „ |
| 20 | 4·3442 | 150 | 1·0239 | 1·33579 | 0·1176 | 14·39 | „ |
| | | | Silberperchlorat in Wasser. | | | | |
| 20 | 26·58 | 32·2 | 1·2566 | 1·35873 | 0·0888 | 18·43 | Verfasser |
| 20 | 18·03 | 52·25 | 1·1606 | 1·34932 | 0·886 | 18·36 | „ |
| 20 | 6·544 | 164·5 | 1·05082 | 1·33839 | 0·0890 | 18·45 | „ |

| $t^0$ | $p$ | Mole $C_2H_5OH$ | $D\frac{t}{t}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Silberperchlorat in Alkohol. | | | | |
| 20 | 9·843 | 41·3 | 0·8646 | 1·37022 | 0·08735 | 18·11 | Verfasser |
| 20 | 7·0803 | 59 | 0·84198 | 1·36763 | 0·0892 | 18·47 | „ |
| 20 | 0 | | 0·7886 | 1·36134 | reines Lösungsmittel | | |

[1]) VAN WYK, Z. anorgan. Chem. 48, 44. 1906. [2]) VAN WYK, Z. anorgan. Chem. 48, 42. 1906.

| $t^o$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{t}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Benzolsulfosäure in Wasser.** | | | | |
| 20 | 71·059 | 3·58 | 1·27691 | 1·48520 | 0·20577 | 32·51 | Verfasser |
| 20 | 70·82 | 3·61 | 1·2767 | 1·48462 | 0·2055 | 32·47 [1]) | „ |
| 20 | 69·793 | 3·80 | 1·2720 | 1·48220 | 0·2319 | 36·64 | „ |
| 20 | 66·036 | 4·52 | 1·2560 | 1·47331 | 0·2323 | 36·70 | „ |
| 20 | 60·307 | 5·77 | 1·23342 | 1·46055 | 0·23281 | 36·78 | „ |
| 20 | 9·716 | 81·5 | 1·0288 | 1·34950 | 0·23275 | 36·77 | „ |
| 20 | 8·0816 | 100 | 1·0324 | 1·34666 | 0·2325 | 36·74 | „ |
| 20 | 5·5390 | 150 | 1·0151 | 1·34228 | 0·2325 | 36·74 | „ |

**Jodwasserstoff und Jodide [2]).**

| $t^o$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{t}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Jodwasserstoff in Wasser.** | | | | |
| 20 | 100 | 0 | — | — | 0·1075 | 13·74 | CUTHBERTSON [3]) |
| 20 | 13·832 | 44·2 | 1·1058 | 1·35677 | 0·1469 | 18·79 | Verfasser |
| 20 | 12·466 | 50 | 1·0940 | 1·35421 | 0·1465 | 18·74 | „ |
| 20 | 8·1474 | 80 | 1·05848 | 1·36649 | 0·1468 | 18·78 | „ |

| $t^o$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Natriumjodid in Wasser.** | | | | |
| 22 | 22·06 | 29·5 | 1·196 | 1·369 | 0·1272 [4]) | 19·07 [4]) | CHÉNEVEAU |
| 22 | 18·25 | 37·3 | 1·1579 | 1·3617 | 0·1258 | 18·86 | „ |
| 22 | 14·16 | 50·5 | 1·1182 | 1·3544 | 0·1251 | 18·75 | „ |
| 22 | 12·12 | 60·2 | 1·0986 | 1·3508 | 0·1252 | 18·76 | „ |
| 22 | 9·79 | 77 | 1·0794 | 1·3470 | 0·1217 | 18·25 | „ |
| 22 | 5·08 | 156 | 1·0400 | 1·3398 | 0·1149 | 17·22 | „ |
| | | | **Kaliumjodid in Wasser.** | | | | |
| 18·5 | 100 | 0 | — | — | 0·1204 | 19·99 | CHÉNEVEAU |
| 18·5 | 37·91 | 15·1 | 1·3688 | 1·3980 | 0·1279 | 21·23 | „ |
| 18·5 | 32·35 | 19·3 | 1·2962 | 1·3854 | 0·1289 | 21·40 | „ |
| 18·5 | 25·48 | 27 | 1·2209 | 1·3722 | 0·1280 | 21·25 | „ |
| 18·5 | 21·89 | 32·9 | 1·1861 | 1·3661 | 0·1277 | 21·20 | „ |
| 18·5 | 18·08 | 41·75 | 1·1513 | 1·3599 | 0·1265 | 21·00 | „ |
| 18·5 | 9·65 | 86·4 | 1·0751 | 1·3463 | 0·1255 | 20·84 | „ |

[1]) Für diese Verdünnung wurde die Dichte ausnahmsweise mit einem 3 cm³ Pyknometer bestimmt; von der Ungenauigkeit dieser Bestimmung dürfte der etwas zu niedrige Wert herrühren. [2]) Leider konnten wir höhere Konzentrationen der Jodwasserstoffsäure nicht untersuchen, da bei den Bestimmungen der Dichten und Brechungsexponenten die Säure unvermeidlich mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt, sich daher stets unter Jodabscheidung verfärbt und ihren Gehalt ändert. [3]) Phil. Trans. Roy. Soc. A. 213, 11. [4]) Aus den Werten CHÉNEVEAUS von dem einen von uns (D.) berechnet.

## Bromwasserstoffsäure und Bromide.

| $t^\circ$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{t}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Bromwasserstoffsäure in Wasser.** | | | | |
| 20 | 100 | 0 | — | — | 0·1130 | 9·142 | Cuthbertson[1] |
| 20 | 48·923 | 4·7 | 1·4906 | 1·43992 | 0·14596 | 11·81 | Verfasser |
| 20 | 30·11 | 10·45 | 1·2528 | 1·38921 | 0·14843 | 12·01 | " |
| 20 | 23·032 | 15·05 | 1·18157 | 1·37367 | 0·14919 | 12·075 | " |
| 20 | 18·342 | 20·0 | 1·13874 | 1·36433 | 0·1496 | 12·10 | " |
| 20 | 13·042 | 29·95 | 1·0940 | 1·35438 | 0·14965 | 12·10 | " |
| 20 | 10·101 | 40 | 1·07056 | 1·34924 | 0·14977 | 12·11 | " |
| 20 | 9·422 | 43·3 | 1·06623 | 1·34837 | 0·14985 | 12·127 | " |
| 20 | 8·253 | 50 | 1·0564 | 1·34618 | 0·1505 | 12·18 | " |
| 20 | 6·038 | 70 | 1·04047 | 1·34270 | 0·15039 | 12·17 | " |
| 20 | 4·3045 | 100 | 1·0277 | 1·33987 | 0·1505 | 12·18 | " |

| $t^\circ$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Natriumbromid in Wasser.** | | | | |
| 18 | 41·68 | 8 | 1·4432 | 1·40875 | 0·1221 | 12·56 | J. Sperling[2] |
| 18 | 36·38 | 10 | 1·3674 | 1·39621 | 0·1224 | 12·60 | " |
| 18 | 32·27 | 12 | 1·3149 | 1·38766 | 0·1226 | 12·61 | " |
| 18 | 29·00 | 14 | 1·2771 | 1·38123 | 0·1222 | 12·58 | " |
| 18 | 26·33 | 16 | 1·2445 | 1·37536 | 0·1220 | 12·56 | " |
| 18 | 24·117 | 18 | 1·2199 | 1·37134 | 0·1220 | 12·56 | " |
| 22 | 21·83 | 20·45 | 1·1946 | 1·3663 | 0·12172 | 12·53 | Chéneveau[3] |
| 22 | 18·05 | 25·9 | 1·1569 | 1·3598 | 0·12074 | 12·43 | " |
| 22 | 11·88 | 42·5 | 1·0990 | 1·3498 | 0·1187 | 12·22 | " |
| 22 | 9·68 | 53·4 | 1·0793 | 1·3462 | 0·11683 | 12·02 | " |
| 22 | 5·02 | 108 | 1·0399 | 1·3395 | 0·1111 | 11.44 | " |
| | | | **Kaliumbromid in Wasser.** | | | | |
| 15 | 100 | 0 | 2·738 | 1·5593 | 0·1180 | 14·05 | Chéneveau |
| 15 | 36·88 | 11·3 | 1·3388 | 1·3871 | 0·1247 | 14·84 | " |
| 15 | 34·07 | 12·8 | 1·3062 | 1·3821 | 0·1247 | 14·84 | " |
| 15 | 31·08 | 14·7 | 1·2727 | 1·3769 | 0·1248 | 14·85 | " |
| 15 | 27·97 | 17·0 | 1·2398 | 1·3718 | 0·1247 | 14·84 | " |
| 15 | 24·64 | 20·2 | 1·2064 | 1·3667 | 0·1249 | 14·86 | " |
| 15 | 17·38 | 31·4 | 1·1389 | 1·3560 | 0·1247 | 14·84 | " |
| 15 | 13·46 | 42·5 | 1·1047 | 1·3505 | 0·1247 | 14·84 | " |
| 15 | 9·29 | 64·2 | 1·0700 | 1·3450 | 0·1248 | 14·85 | " |
| | | | **Calciumbromid in Wasser.** | | | | |
| 18 | 52·62 | 10 | 1·7180 | 1·47302 | 0·1246 | 24·91 | J. Sperling[4] |
| 18 | 48·07 | 12 | 1·6250 | 1·45577 | 0·1249 | 24·97 | " |
| 18 | 44·23 | 14 | 1·5530 | 1·44223 | 0·1252 | 25·01 | " |
| 18 | 40·97 | 16 | 1·4974 | 1·43157 | 0·1251 | 25·00 | " |
| 18 | 38·16 | 18 | 1·4501 | 1·42243 | 0·1252 | 25·01 | " |

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. A. 213, 11. [2]) Unveröffentlichte Beobachtungen, Leipzig. [3]) Die Molekularrefraktionen wurden von dem einen von uns berechnet. [4]) Unveröffentlichte Beobachtungen, Leipzig.

**Chlorwasserstoffsäure und Chloride.**

| $t^{\circ}$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Chlorwasserstoffsäure in Wasser[1].** | | | | |
| 20 | 100 | 0 | — | — | 0·1830 | 6·67 | Cuthbertson[2] |
| 20 | 38·757 | 3·20 | 1·19018 | 1·42033 | 0·2230 | 8·146 | Hüttig[3] |
| 20 | 35·379 | 3·69 | 1·17471 | 1·41374 | 0·2245 | 8·20 | „ |
| 20 | 28·55 | 5·06 | 1·1404 | 1·39877 | 0·2264 | 8·273 | „ |
| 20 | 24·85 | 6·12 | 1·1214 | 1·39013 | 0·2276 | 8·307 | „ |
| 20 | 20·845 | 7·69 | 1·10097 | 1·38072 | 0·2281 | 8·334 | „ |
| 20 | 8·932 | 20·64 | 1·04204 | 1·35359 | 0·2321 | 8·47 | „ |
| 20 | 7·5385 | 24·9 | 1·03416 $D\frac{t}{t}$ | 1·35047 | 0·2333 | 8·508 | Verfasser |
| 20 | 3·8993 | 50 | 1·01636 „ | 1·34203 | 0·2337 | 8·524 | „ |
| 20 | 3·2661 | 60 | 1·01329 „ | 1·34062 | 0·2344 | 8·55 | „ |
| 20 | 2·813 | 70 | 1·01101 „ | 1·33954 | 0·2347 | 8·56 | „ [4] |
| 20 | 2·8142 | 70 | 1·0110 „ | 1·33954 | 0·2342 | 8·541 | „ [4] |
| 20 | 2·4645 | 80·3 | 1·00928 „ | 1·33872 | 0·2342 | 8·54 | „ [4] |
| 20 | 2·4645 | 79·9 | 1·00932 „ | 1·33876 | 0·2345 | 8·55 | „ [4] |
| 20 | 2·2047 | 89·9 | 1·00802 „ | 1·33811 | 0·2344 | 8·55 | „ |
| | | | **Ammoniumchlorid in Wasser.** | | | | |
| 19 | 100 | 0 | 1·496 | 1·6422 | 0·2415 | 12·92 | Land.-Börnst. |
| 19 | 24·25 | 9·3 | 1·0696 | 1·3792 | 0·2494 | 13·34 | Chéneveau |
| 19 | 14·94 | 16·9 | 1·0427 | 1·3611 | 0·2497 | 13·36 | „ |
| 19 | 10·10 | 26·4 | 1·0292 | 1·3521 | 0·2496 | 13·36 | „ |
| 19 | 5·13 | 55 | 1·0146 | 1·3427 | 0·2501 | 13·37 | „ |
| | | | **Lithiumchlorid in Wasser[5].** | | | | |
| 19 | 16·12 | 12·25 | 1·0862 | 1·3644 | 0·2020[6] | 8·57[6] | Chéneveau |
| 19 | 13·10 | 15·6 | 1·0696 | 1·3585 | 0·2022 | 8·57 | „ |
| 19 | 9·99 | 21·2 | 1·0524 | 1·3523 | 0·2021 | 8·57 | „ |
| 19 | 8·39 | 25·7 | 1·0441 | 1·3493 | 0·2019 | 8·56 | „ |
| 19 | 6·77 | 32·4 | 1·0357 | 1·3462 | 0·2011 | 8·53 | „ |
| 19 | 3·44 | 66 | 1·0180 | 1·3397 | 0·1968 | 8·345 | „ |
| | | | **Lithiumchlorid in Alkohol.** | | | | |
| | | Mole $C_2H_5OH$ | | | | | |
| 14·5 | 7·69 | 11·05 | 0·8502 | 1·3807 | 0·1964[6] | 8·33[6] | Chéneveau |
| 14·5 | 5·24 | 16·65 | 0·8340 | 1·3757 | 0·1968 | 8·345 | „ |
| 14·5 | 2·68 | 33·5 | 0·8161 | 1·3698 | 0·1968 | 8·345 | „ |
| | 0 | | 0·7966 | 1·3632 | reines Lösungsmittel | | |

[1]) Die Molekular-Refraktion der Salzsäure wird nach E. Schreiner (Z. physikal. Chem. **133**, 420. 1928) bei etwa 55 Molen Wasser auf 1 Mol Säure konstant, in befriedigender Übereinstimmung mit unserem Resultat. [2]) Phil. Trans. Roy. Soc. A. 213, 11. [3]) Z. Elektrochem. **34**, 14. 1928. [4]) Die Konzentrationen von 70 und 80 Molen $H_2O$ auf 1 Mol Säure wurden unabhängig voneinander doppelt bestimmt. [5]) Die Messungen von E. Schreiner (Z. physikal. Chem. **133**, 420, 1928) an wässrigen Lösungen des Lithiumchlorides stimmen weder mit denen von Cheneveau noch mit denen von Heydweiller überein, da bei beiden letzteren für dies Salz die Molekular-Refraktion konstant ist. [6]) Von dem einen von uns berechnet.

| $t^0$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Natriumchlorid in Wasser.** | | | | | | | |
| | | Mole $H_2O$ | | | | | |
| 15 | 100 | 0 | — | — | 0·1469 | 8·59 | Chéneveau |
| 15 | 25·65 | 9·4 | 1·1976 | 1·3799 | 0·1574 | 9·20 | „ |
| 15 | 23·46 | 10·6 | 1·1794 | 1·3758 | 0·1573 | 9·20 | „ |
| 15 | 18·90 | 13·9 | 1·1425 | 1·3670 | 0·1572 | 9·19 | „ |
| 15 | 14·07 | 19·8 | 1·1041 | 1·3583 | 0·1574 | 9·20 | „ |
| 15 | 11·36 | 25·3 | 1·0835 | 1·3534 | 0·1568 | 9·17 | „ |
| 15 | 8·70 | 34·1 | 1·0638 | 1·3488 | 0·1569 | 9·18 | „ |
| 15 | 5·92 | 51·6 | 1·0429 | 1·3439 | 0·1569 | 9·18 | „ |
| **Natriumchlorid in Wasser.** | | | | | | | |
| 18 | 4·22 [1] | 73·6 [1] | 1·18632 | 1·37783 | 0·1574 | 9·20 | Wasastjerna |
| 18 | 3·85 | 81·2 | 1·16899 | 1·37388 | 0·1574 | 9·20 | „ |
| 18 | 3·48 | 90·0 | 1·15083 | 1·36963 | 0·1575 | 9·21 | „ |
| 18 | 3·08 | 102·0 | 1·13321 | 1·36559 | 0·1576 | 9·22 | „ |
| 18 | 2·69 | 117·5 | 1·11468 | 1·36122 | 0·1576 | 9·22 | „ |
| 18 | 2·28 | 139 | 1·09647 | 1·35698 | 0·1576 | 9·22 | „ |
| 18 | 1·86 | 171 | 1·07776 | 1·35257 | 0·1576 | 9·22 | „ |
| 18 | 1·42 | 225 | 1·05870 | 1·34805 | 0·1574 | 9·20 | „ |
| 18 | 0·963 | 332 | 1·03914 | 1·34335 | 0·1576 | 9·22 | „ |
| **Kaliumchlorid in Wasser.** | | | | | | | |
| 15 | 100 | 0 | — | — | 0·1461 | 10·89 | Chéneveau |
| 15 | 24·26 | 12·9 | 0·1676 | 1·3670 | 0·1495 | 11·15 | „ |
| 15 | 22·14 | 14·55 | 1·1515 | 1·3641 | 0·150 | 11·18 | „ |
| 15 | 19·97 | 16·6 | 1·1361 | 1·3610 | 0·150 | 11·18 | „ |
| 15 | 17·74 | 19·2 | 1·1194 | 1·3578 | 0·1499 | 11·17 | „ |
| 15 | 15·42 | 22·7 | 1·1031 | 1·3545 | 0·1495 | 11·15 | „ |
| 15 | 13·06 | 27·6 | 1·0867 | 1·3512 | 0·1495 | 11·15 | „ |
| 15 | 10·61 | 34·8 | 1·0699 | 1·3477 | 0·1489 | 11·10 | „ |
| 15 | 8·10 | 47 | 1·0530 | 1·3443 | 0·1487 | 11·09 | „ |
| 15 | 5·49 | 71·5 | 1·0357 | 1·3408 | 0·1487 | 11·09 | „ |
| **Kaliumchlorid in Wasser.** | | | | | | | |
| 18 | 2·81 [1] | 147 [1] | 1·14028 | 1·36243 | 0·1510 | 11·25 | Wasastjerna |
| 18 | 2·49 | 162 | 1·12339 | 1·35908 | 0·1511 | 11·26 | „ |
| 18 | 2·17 | 187 | 1·10647 | 1·35574 | 0·1511 | 11·26 | „ |
| 18 | 1·84 | 221 | 1·08909 | 1·35222 | 0·1513 | 11·28 | „ |
| 18 | 1·662 | 245 | 1·08059 | 1·35054 | 0·1510 | 11·24 | „ |
| 18 | 1·49 | 274 | 1·07172 | 1·34873 | 0·1513 | 11·28 | „ |
| 18 | 1·242 | 329 | 1·05911 | 1·34616 | 0·1513 | 11·28 | „ |
| 18 | 1·13 | 344 | 1·05366 | 1·34505 | 0·1511 | 11·26 | „ |
| **Calciumchlorid in Wasser.** | | | | | | | |
| 16 | 40·81 | 8·95 | 1·388 | 1·4407 | 0·1668 [2] | 18·53 [2] | Chéneveau |
| 22 | 21·10 | 23 | 1·1940 | 1·3877 | 0·1654 | 18·35 | „ |
| 22 | 17·89 | 28·4 | 1·1589 | 1·3773 | 0·1644 | 18·24 | „ |
| 22 | 13·85 | 38·4 | 1·1220 | 1·3666 | 0·1618 | 17·96 | „ |
| 22 | 11·75 | 46·3 | 1·1022 | 1·3611 | 0·1613 | 17·90 | „ |
| 22 | 9·57 | 58·4 | 1·0824 | 1·3556 | 0·1600 | 17·76 | „ |
| 22 | 4·97 | 118 | 1·0419 | 1·13442 | 0·1531 | 17·00 | „ |

[1]) Von dem einen von uns aus den angegebenen Konzentrationen $C$ berechnet.
[2]) Von dem einen von uns berechnet.

| $t^0$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Calciumchlorid in Alkohol.** | | | | | | | |
| | | Mole $C_2H_5OH$ | | | | | |
| 22 | 14·42 | 14·3 | 0·8984 | 1·3890 | 0·1671[1] | 18·54[1] | Chéneveau |
| 22 | 11·15 | 19·25 | 0·8730 | 1·3825 | 0·1667 | 18·50 | „ |
| 22 | 9·44 | 23·2 | 0·8604 | 1·3791 | 0·1648 | 18·29 | „ |
| 22 | 7·68 | 29·0 | 0·8474 | 1·3756 | 0·16295 | 18·08 | „ |
| | 0 | | 0·7903 | 1·3603 | reines Lösungsmittel | | |
| **Magnesiumchlorid in Wasser.** | | | | | | | |
| | | Mole $H_2O$ | | | | | |
| 15 | 16·58 | 26 | 1·146 | 1·3768 | 0·1737 | 16·54 | Chéneveau |
| 15 | 13·61 | 33·3 | 1·1186 | 1·3686 | 0·1735 | 16·53 | „ |
| 15 | 10·48 | 45·2 | 1·0901 | 1·3602 | 0·1735 | 16·53 | „ |
| 15 | 8·85 | 54·5 | 1·0754 | 1·3559 | 0.1735 | 16·53 | „ |
| 15 | 7·18 | 68·5 | 1·0605 | 1·3515 | 0·1735 | 16·53 | „ |
| 15 | 3·69 | 138 | 1·0313 | 1·3426 | 0·1710 | 16·29 | „ |

| $t^0$ | $p$ | Mole $C_2H_5OH$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Magnesiumchlorid in Alkohol.** | | | | | | | |
| 22·5 | 5·24 | 37·4 | 0·8395 | 1·3752 | 0·1570[1] | 14·95[1] | Chéneveau |
| 22·5 | 2·70 | 74·7 | 0·8157 | 1·3679 | 0·1570 | 14·95 | „ |
| | 0 | | 0·7915 | 1·3605 | reines Lösungsmittel | | |
| **Zinkchlorid in Wasser.** | | | | | | | |
| | | Mole $H_2O$ | | | | | |
| 16 | 30·95 | 16·9 | 1·3072 | 1·3939 | 0·1300[1] | 17·71[1] | Chéneveau |
| 16 | 24·66 | 23·2 | 1·2390 | 1·3810 | 0·1303 | 17·75 | „ |
| 16 | 17·53 | 35·6 | 1·1657 | 1·3674 | 0·1304 | 17·76 | „ |
| **Zinkchlorid in Äther.** | | | | | | | |
| | | Mole $(C_2H_5)_2O$ | | | | | |
| 22 | 22·02 | 6·53 | 0·8964 | 1·388 | 0·1238[1] | 16·88[1] | Chéneveau |
| 22 | 17·40 | 8·75 | 0·8475 | 1·3774 | 0·1240 | 16·89 | „ |
| 22 | 12·26 | 13·2 | 0·8045 | 1·3693 | 1·1234 | 16·82 | „ |
| | 0 | | 0·7132 | 1·3512 | reines Lösungsmittel | | |

[1]) Von dem einen von uns berechnet.

## Salpetersäure und Nitrate.

| $t^{\circ}$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{t}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Salpetersäure in Wasser.** | | | | |
| 18·5 | — | fast 0 | — | — | 0·1588 | 10·003 | BRÜHL[1] |
| 16·4 | — | fast 0 | — | — | 0·1589 | 10·04 | „ |
| 23·7 | 99·31 | 0·024 | 1·51325 $D\frac{t}{4}$ | 1·40114 | 0·16030 | 10·10 | ZECCHINI |
| 20 | 77·829 | 0·998 | 1·44663 | 1·40231 | 0·15764 | 9·931 | Verfasser |
| 20 | 69·733 | 1·52 | 1·41507 | 1·40369 | 0·15814 | 9·965 | „ |
| 20 | 64·82 | 1·9 | 1·3883 | 1·40325 | 0·15938 | 10·04 | „ |
| 20 | 47·14 | 3·93 | 1·2891 $D\frac{t}{4}$ | 1·39296 | 0·16161 | 10·18 | ZECCHINI |
| 20 | 41·15 | 5 | 1·2519 | 1·38698 | 0·16195 | 10·20 | Verfasser |
| 20 | 25·98 | 10 | 1·1522 | 1·36781 | 0·16397 | 10·33 | „ |
| 20 | 18·93 | 15 | 1·1079 | 1·35811 | 0·16484 | 10·39 | „ |
| 20 | 11·329 | 27·4 | 1·0606 | 1·34770 | 0·16557 | 10·433 | „ |
| 20 | 4·7623 | 70 | 1·0231 | 1·33905 | 0·16573 | 10·444 | „ |
| 20 | 4·196 | 80 | 1·01995 | 1·33835 | 0·16632 | 10·481 | „ |
| 20 | 3·7447 | 90 | 1·01750 | 1·33784 | 0·1674 | 10·55 | „ [2] |
| 20 | 3·7388 | 90·1 | 1·01735 | 1·33786 | 0·1676 | 10·56 | „ [2] |
| 20 | 3·387 | 100 | 1·01552 | 1·33733 | 0·1680 | 10·58 | „ [2] |
| 20 | 3·3752 | 100·2 | 1·01534 | 1·33741 | 0·1679 | 10·58 | „ [2] |
| 20 | 3·083 | 110 | 1·01382 | 1·33696 | 0·1672 | 10·54 | „ |
| 20 | 2·2793 | 149·6 | 1·00949 | 1·33593 | 0·1672 | 10·54 | „ |

| $t^{\circ}$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Ammoniumnitrat in Wasser.** | | | | |
| 19 | 33·43 | 8·85 | 1·1451 | 1·3762 | 0·1900 | 15·21 | CHÉNEVEAU |
| 19 | 27·45 | 11·7 | 1·1174 | 1·3682 | 0·1903 | 15·23 | „ |
| 19 | 21·15 | 16·6 | 1·0881 | 1·3597 | 0·1905 | 15·25 | „ |
| 19 | 17·86 | 20·5 | 1·0734 | 1·3554 | 0·1912 | 15·30 | „ |
| 19 | 14·49 | 26·2 | 1·0598 | 1·3512 | 0·1905 | 15·24 | „ |
| | | | **Lithiumnitrat in Wasser.** | | | | |
| 412 | 100 | 0 | — | — | 0·1512 | 10·41 | H. WAGNER[3] |
| 19 | 19·31 | 16 | 1·1234 | 1·3582 | 0·1517 | 10·46 | CHÉNEVEAU |
| 19 | 15·80 | 20·4 | 1·0986 | 1·3533 | 0·1519 | 10·47 | „ |
| 19 | 12·12 | 27·7 | 1·0739 | 1·3484 | 0·1523 | 10·50 | „ |
| 19 | 10·21 | 33·6 | 1·0617 | 1·3458 | 0·1515 | 10·45 | „ |
| 19 | 8·27 | 42·5 | 1·0495 | 1·3433 | 0·1519 | 10·47 | „ |

[1]) Z. physikal. Chem. **22**, 393. 1897. [2]) Die Konzentrationen von 90 und 100 Molen $H_2O$ auf 1 Mol Säure wurden unabhängig von einander doppelt bestimmt. [3]) Z. physik. Chem. **131**, 438. 1928.

Natriumnitrat in Wasser.

| $t^\circ$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 440 | 100 | 0 | — | — | 0·1436 | 12·20 | H. Wagner[1] |
| 15 | 100 | 0 | — | — | 0·1311 | 11·14 | Chéneveau |
| 15 | 40·09 | 7·5 | 1·3191 | 1·3812 | 0·1314 | 11·17 | „ |
| 15 | 37·00 | 8·05 | 1·2910 | 1·3775 | 0·1313 | 11·17 | „ |
| 15 | 33·71 | 9·3 | 1·2594 | 1·3733 | 0·1320 | 11·22 | „ |
| 15 | 30·25 | 10·9 | 1·2293 | 1·3688 | 0·1315 | 11·18 | „ |
| 15 | 26·64 | 13 | 1·1994 | 1·3644 | 0·1310 | 11·14 | „ |
| 15 | 22·82 | 15·9 | 1·1680 | 1·3597 | 0·1307 | 11·11 | „ |
| 15 | 18·77 | 20·4 | 1·1356 | 1·3551 | 0·1315 | 11·18 | „ |
| 15 | 14·48 | 27·9 | 1·1023 | 1·3501 | 0·1319 | 11·21 | „ |
| 15 | 9·96 | 42·7 | 1·0692 | 1·3448 | 0·1316 | 11·19 | „ |

Kaliumnitrat in Wasser.

| $t^\circ$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 440 | 100 | 0 | — | — | 0·1380 | 13·97 | H. Wagner[1] |
| 15 | 100 | 0 | — | — | 0·1220 | 13·32 | Chéneveau |
| 15 | 19·84 | 22·65 | 1·1336 | 1·3527 | 0·1309 | 13·23 | „ |
| 15 | 18·06 | 25·5 | 1·1219 | 1·3510 | 0·1297 | 13·12 | „ |
| 15 | 16·25 | 29 | 1·1089 | 1·3491 | 0·1294 | 13·09 | „ |
| 15 | 14·42 | 33·4 | 1·0953 | 1·3473 | 0·1299 | 13·14 | „ |
| 15 | 12·51 | 39·3 | 1·0816 | 1·3456 | 0·1312 | 13·26 | „ |
| 15 | 10·55 | 47·6 | 1·0695 | 1·3437 | 0·1296 | 13·12 | „ |
| 15 | 8·54 | 60·3 | 1·0552 | 1·3417 | 0·1300 | 13·14 | „ |
| 15 | 6·50 | 81 | 1·0417 | 1·3397 | 0·1300 | 13·14 | „ |
| 15 | 4·40 | 122 | 1·0276 | 1·3377 | 0·1306 | 13·21 | „ |

Calciumnitrat in Wasser.

| $t^\circ$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 11·523 | 70 | 1·08718 $D\frac{t}{t}$ | 1·35106 | 0·1385 | 22·72 | Verfasser |
| 20 | 7·91 | 106 | 1·0613 | 1·3452 | 0·1372 | 22·51 | Le Blanc[2] |
| 20 | 7·15 | 118·4 | 1·0554 | 1·3440 | 0·1366 | 22·42 | „ |

Calciumnitrat in Alkohol.

| $t^\circ$ | $p$ | Mole $C_2H_5OH$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 6·47 | 51·5 | 0·8383 | 1·3697 | 0·1349 | 22·13 | Le Blanc[2] |
| 20 | 4·96 | 68·5 | 0·8278 | 1·3677 | 0·1357 | 21·94 | „ |
| 20 | 0 | | 0·7949 | 1·3618 | reines Lösungsmittel | | |

[1]) Z. physikal. Chem. **131**, 438. 1928. [2]) Z. physikal. Chem. **19**, 284. 1896.

| $t^{\circ}$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Magnesiumnitrat in Wasser.** | | | | |
| 15 | 19·77 | 29 | 1·1517 | 1·3639 | 0·1426[1] | 18·30[1] | Chéneveau |
| 15 | 16·24 | 36·8 | 1·1219 | 1·3580 | 0·1422 | 18·25 | „ |
| 15 | 12·12 | 51·6 | 1·0899 | 1·3514 | 0·1404 | 18·02 | „ |
| 15 | 9·86 | 65·2 | 1·0718 | 1·3479 | 0·1407 | 18·05 | „ |
| 15 | 7·52 | 87·5 | 1·0541 | 1·3443 | 0·1398 | 17·94 | „ |
| 15 | 6·32 | 105·5 | 1·0454 | 1·3425 | 0·1386 | 17·79 | „ |
| | | | **Bleinitrat in Wasser.** | | | | |
| 13·5 | 100 | 0 | — | — | 0·0928 | 30·73 | Chéneveau |
| 13·5 | 24·73 | 56 | 1·2644 | 1·3688 | 0·0942 | 30·20 | „ |
| 13·5 | 20·65 | 70·6 | 1·2119 | 1·3616 | 0·0935 | 30·97 | „ |
| 13·5 | 16·19 | 95 | 1·1609 | 1·3546 | 0·0921 | 30·50 | „ |
| 13·5 | 13·81 | 114 | 1·1381 | 1·3512 | 0·0920 | 30·47 | „ |
| 13·5 | 11·81 | 143·5 | 1·1076 | 1·3407 | 0·0920 | 30·47 | „ |

## Schwefelsäure und Sulfate.

| $t^{\circ}$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{t}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Schwefelsäure in Wasser.** | | | | |
| 20 | 100 | 0 | 1·8310 | 1·41827 | 0·13771 | 13·508 | Verfasser |
| 20 | 84·38 | 1·01 | 1·7702 | 1·43720 | 0·1373 | 13·47 | „ |
| 20 | 73·13 | 2·0 | 1·6446 | 1·42589 | 0·13718 | 13·46 | „ |
| 20 | 60·57 | 3·55 | 1·5014 | 1·40874 | 0·1374 | 13·48 | „ |
| 20 | 35·239 | 10 | 1·2598 | 1·37621 | 0·13805 | 13·540 | „ |
| 20 | 17·890 | 25 | 1·12184 | 1·35465 | 0·13820 | 13·556 | „ |
| 20 | 6·7669 | 75 | 1·04227 | 1·34111 | 0·13867 | 13·600 | „ |
| 20 | 5·1678 | 100 | 1·0315 | 1·33921 | 0·13854 | 13·59 | „ |
| 20 | 4·710 | 110 | 1·02835 | 1·33872 | 0·13940 | 13·67 | „ |
| 20 | 4·5146 | 115·2 | 1·02707 | 1·33847 | 0·1391 | 13·64 | „ |
| 20 | 4·0018 | 130·5 | 1·02372 | 1·33792 | 0·13892 | 13·626 | „ |
| 20 | 3·017 | 175 | 1·01716 | 1·33668 | 0·1390 | 13·63 | „ |

| $t^{\circ}$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Ammoniumsulfat in Wasser.** | | | | |
| 19 | 28·64 | 18·3 | 1·1655 | 1·3772 | 0·1766 | 23·34 | Chéneveau |
| 19 | 23·61 | 23·7 | 1·1359 | 1·3698 | 0·1770 | 23·39 | „ |
| 19 | 18·24 | 32·9 | 1·1051 | 1·3615 | 0·1764 | 23·31 | „ |
| | | | **Lithiumsulfat in Wasser.** | | | | |
| 19 | 18·77 | 26·45 | 1·1677 | 1·3642 | 0·1262 | 13·88 | Chéneveau |
| 19 | 15·46 | 33·4 | 1·1354 | 1·3588 | 0·1266 | 13·92 | „ |
| 19 | 11·95 | 45 | 1·1035 | 1·3531 | 0·1268 | 13·94 | „ |
| 19 | 8·21 | 68·3 | 1.0704 | 1·3468 | 0·1265 | 13·91 | „ |

[1]) Von dem einen von uns berechnet.

| $t^{\circ}$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Natriumsulfat in Wasser.** | | | | |
| 15 | 11·06 | 63·4 | 1·1032 | 1·3498 | 0·1058 | 15·03 | Chéneveau |
| 15 | 9·53 | 75 | 1·0887 | 1·3476 | 0·1051 | 14·94 | „ |
| 15 | 7·97 | 91 | 1·0738 | 1·3454 | 0·1054 | 14·97 | „ |
| 15 | 5·80 | 128 | 1·0534 | 1·3420 | 0·1032 | 14·66 | „ |
| | | | **Kaliumsulfat in Wasser.** | | | | |
| 15 | 7·96 | 112 | 1·0658 | 1·3432 | 0·1108 | 19·31 | Chéneveau |
| 15 | 5·86 | 160·5 | 1·0464 | 1·3405 | 0·1111 | 19·36 | „ |
| 15 | 4·11 | 225 | 1·0334 | 1·3386 | 0·1108 | 19·31 | „ |
| | | | **Magnesiumsulfat in Wasser.** | | | | |
| 15 | 14·99 | 37·9 | 1·1628 | 1·3639 | 0·1100 | 13·24 | Chéneveau |
| 15 | 12·34 | 47·5 | 1·1313 | 1·3585 | 0·1112 | 13·39 | „ |
| 13 | 9·94 | 60·6 | 1·1048 | 1·3536 | 0·1107 | 13·32 | „ |
| 13 | 8·11 | 75·7 | 1·0845 | 1·3496 | 0·1088 | 13·10 | „ |
| 13 | 6·20 | 101 | 1·0641 | 1·3458 | 0·1065 | 12·82 | „ |
| 13 | 5·22 | 121 | 1·0535 | 1·3437 | 0·104 | 12·52 | „ |
| 13 | 4·22 | 152 | 1·0429 | 1·3417 | 0·1028 | 12·38 | „ |

## Monocarbonsäure und Salze.

Trichloressigsäure in Wasser[1]).

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 60·8 | 100 | 0 | 1·06298 $D\frac{t}{4}$ | 1·46025 | 0·1688 | 27·60 | v. Frank[2]) |
| 20 | 30·11 | 21 | 1·16374 $D\frac{t}{4}$ | 1·37346 | 0·1722 | 28·13 | Le Blanc |
| 20 | 11·1859 | 72 | 1·05465 $D\frac{t}{t}$ | 1·34769 | 0·1752 | 28·624 | Verfasser |
| 20 | 8·3250 | 100 | 1·03950 „ | 1·34380 | 0·1753 | 28·64 | „ |
| 20 | 6·8017 | 125 | 1·03160 „ | 1·34186 | 0·1755 | 28·67 | „ |
| 20 | 6·0859 | 140 | 1·02792 „ | 1·34088 | 0·1755 | 28·67 | „ |
| 20 | 5·0714 | 170 | 1·02270 „ | 1·33959 | 0·1755 | 28·67 | „ |

[1]) Während nach den Messungen von E. Schreiner (Z. physikal. Chem. **133**, 420. 1928) die Molekularrefraktion der Trichloressigsäure in dem Konzentrationsintervall 111—170 Mole Wasser konstant ist, in Übereinstimmung mit unserem Resultat, liegt sein Wert 1 Mol Säure + 460 Mole Wasser beträchtlich höher, dürfte aber auf einen Beobachtungsfehler zurückzuführen sein, da die Lösung nur 1·926 % Säure enthielt, also stark verdünnt war, und außerdem die Dichte vermittels eines offenen Sprengel-Pyknometers bestimmt wurde. Lithium- und Natriumtrichloracetat sind nach Schreiner in allen untersuchten Konzentrationen refraktometrisch ebenso konstant, wie wir das für die meisten Alkalisalze gefunden haben. [2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1924.

| $t^0$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Dichloressigsäure in Wasser.** | | | | |
| 20 | 100 | 0 | 1·5642 | 1·46582 | 0·177 | 22·80 | v. Frank[1]) |
| 20 | 26·374 | 20 | 1·1194 $D\frac{t}{t}$ | 1·36397 | 0·178 | 22·96 | Verfasser |
| 20 | 12·572 | 49·8 | 1·0538 „ | 1·34769 | 0·179 | 23·08 | „ |
| 20 | 8·7234 | 75 | 1·0361 „ | 1·34320 | 0·180 | 23·21 | „ |
| 20 | 6·6885 | 100 | 1·0271 „ | 1·34086 | 0·1805 | 23·27 | „ |
| 20 | 4·5490 | 150·5 | 1·0175 „ | 1·33834 | 0·1807 | 23·30 | „ |
| 20 | 3·4577 | 200 | 1·01272 „ | 1·33725 | 0·1824 | 23·51 | „ |

| $t^0$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Monochloressigsäure in Wasser.** | | | | |
| 65·4 | 100 | 0 | 1·3978 | 1·43006 | 0·1892 | 17·85 | v. Frank[1]) |
| 20 | 23·814 | 16·75 | 1·0870 $D\frac{t}{t}$ | 1·35864 | 0·1897 | 17·93 | Verfasser |
| 20 | 12·146 | 37·3 | 1·0430 „ | 1·34632 | 0·1904 | 17·99 | „ |
| 20 | 6·818 | 71·8 | 1·0223 „ | 1·34053 | 0·1920 | 18·13 | „ |

| $t^0$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Natriummonochloracetat in Wasser.** | | | | |
| 20 | 13·18 | 42·6 | 1·0738 | 1·3518 | 0·1665 | 19·40 | Le Blanc |
| 20 | 9·79 | 59·7 | 1·0557 | 1·3469 | 0·1665 | 19·40 | „ |

| $t^0$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{t}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Monobromessigsäure in Wasser.** | | | | |
| 50 | 100 | 0 | 1·9335 $D\frac{t}{4}$ | 1·48036 | 0·1472 | 20·43 | Verfasser |
| 20 | 20·35 | 30·2 | 1·1168 | 1·35357 | 0·1480 | 20·57 | „ |
| 20 | 11·546 | 59·2 | 1·0621 | 1·34416 | 0·1479 | 20·56 | „ |
| | | | **$\alpha$-Brompropionsäure in Wasser.** | | | | |
| 20 | 100 | 0 | 1·671 | 1·46987 | 0·1670 | 25·54 | Verfasser |
| 20 | 22·179 | 29·8 | 1·1043 | 1·35579 | 0·1678 | 25·67 | „ |
| 20 | 14·566 | 49·8 | 1·0658 | 1·34769 | 0·1679 | 25·69 | „ |
| 20 | 7·8404 | 100 | 1·0329 | 1·34070 | 0·1683 | 25·76 | „ |

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1924.

## Ameisensäure und Formiate.

| $t^0$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{t}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ameisensäure in Wasser.** | | | | | | | |
| 20 | 88·05 | 0·34 | 1·208 | 1·3719 | 0·1857 | 8·55 | Verfasser |
| 20 | 7·856 | 30 | 1·0180 | 1·33790 | 0·1869 | 8·61 | " |
| 20 | 4·478 | 54.5 | 1·009 | 1·33588 | 0·1881 | 8·66 | " |

| $t^0$ | $p$ [1] | Mole $H_2O$ [1] | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Natriumformiat in Wasser.** | | | | | | | |
| 18 | 5·72 | 62·3 | 1·27117 | 1·38311 | 0·1475 | 10·03 | Wasastjerna |
| 18 | 5·47 | 65·4 | 1·25786 | 1·38094 | 0·1475 | 10·03 | " |
| 18 | 4·83 | 74·5 | 1·22494 | 1·37550 | 0·1476 | 10·04 | " |
| 18 | 4·34 | 83·3 | 1·19984 | 1·37113 | 0·1477 | 10·05 | " |
| 18 | 3·99 | 91·0 | 1·18246 | 1·36811 | 0·1477 | 10·05 | " |
| 18 | 2·94 | 124·5 | 1·13141 | 1·35897 | 0·1478 | 10·07 | " |
| 18 | 2·46 | 150·0 | 1·10866 | 1·35482 | 0·1478 | 10·07 | " |
| 18 | 1·505 | 248 | 1·06476 | 1·34653 | 0·1483 | 10·11 | " |
| 18 | 0·64 | 587 | 1·02645 | 1·33909 | 0·1479 | 10·08 | " |

## Essigsäure und Acetate.

| $t^0$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Essigsäure in Wasser.** | | | | | | | |
| 20 | 100 | 0 | 1·0514 | 1·37255 | 0·2167 | 13·00 | Le Blanc |
| 25·7 | 99·54 | 0·015 | 1·0435 | 1·36975 | 0·2167 | 13·00 | Zecchini |
| 25·6 | 65·977 | 1·72 | 1·06184 | 1·37099 | 0·2168 | 13·01 | " |
| 25·4 | 65·97 | 1·73 | 1·0618 | 1·37111 | 0·2174 | 13·04 | " |
| 20 | 40·38 | 4·9 | 1·05055 | 1·36039 | 0·2171 | 13·03 | Le Blanc |
| 24·9 | 21·39 | 12·3 | 1·02497 | 1·34649 | 0·2152 | 12·91 | Zecchini |
| 20 | 18·7 | 14·9 | 1·0263 | 1·34658 | 0·2171 | 13·03 | Le Blanc |
| 25·4 | 3·475 | 92·6 | 1·00189 | 1·33507 | 0·2168 | 13·02 | Zecchini |
| **Natriumacetat in Wasser.** | | | | | | | |
| 18 | 2·46 [2] | 181 [2] | 1·10644 | 1·36196 | 0·1775 | 14·56 | Wasastjerna |
| 18 | 2·15 | 207 | 1·09269 | 1·35837 | 0·1774 | 14·54 | " |
| 18 | 1·845 | 242 | 1·07876 | 1·35474 | 0·1776 | 14·57 | " |
| 18 | 1·658 | 270 | 1·07057 | 1·35259 | 0·1775 | 14·55 | " |
| 18 | 1·47 | 305 | 1·06231 | 1·35042 | 0·1775 | 14·56 | " |
| 18 | 1·23 | 366 | 1·05169 | 1·34762 | 0·1774 | 14·54 | " |
| 18 | 0·985 | 460 | 1·04103 | 1·34480 | 0·1772 | 14·52 | " |

[1]) Von dem einen von uns aus den Konzentrationen $C$ berechnet. [2]) Aus den angegebenen Konzentrationen $C$ von dem einen von uns berechnet.

| $t^0$ | $p$ | Mole $H_2O$ | $D\frac{t}{4}$ | $n_D$ | $R$ | $MR$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Kaliumacetat in Wasser. | | | | |
| 18 | 6·22[1]) | 82·4[1]) | 1·34403 | 1·40820 | 0·1690 | 16·58 | WASASTJERNA |
| 18 | 4·22 | 123·5 | 1·22424 | 1·38389 | 0·1691 | 16·60 | " |
| 18 | 2·96 | 178·5 | 1·15244 | 1·36836 | 0·1692 | 16·63 | " |
| 18 | 2·68 | 197·5 | 1·13718 | 1·36503 | 0·1692 | 16·63 | " |
| 18 | 0·616 | 880 | 1·02966 | 1·34081 | 0·1692 | 16·63 | " |
| | | | Propionsäure in Wasser. | | | | |
| 19·8 | 99·785 | 0·009 | 0·99382 | 1·38760 | 0·2379 | 17·61 | ZECCHINI |
| 18·7 | 98·012 | 0·079 | 0·99403 | 1·38819 | 0·2379 | 17·61 | " |
| 18·7 | 68·213 | 1·91 | 1·02424 | 1·38439 | 0·2380 | 17·62 | " |
| 19·6 | 62·133 | 2·5 | 1·02511 | 1·38004 | 0·2378 | 17·60 | " |
| 19·8 | 23·718 | 13·2 | 1·0175 | 1·35397 | 0·2378 | 17·60 | " |
| 19·9 | 8·093 | 46·7 | 1·0058 | 1·34044 | 0·2377 | 17·59 | " |

[1]) Aus den angegebenen Konzentrationen $C$ von dem einen von uns berechnet.

Leipzig, Juni 1928.

---

# Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XIV.

## Studien über Adsorption von homologen einbasischen Säuren.

Von

**Boris Nekrassow.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 6. 28.)

Trotz mehrerer Untersuchungen, die der Adsorption aus Lösungen gewidmet sind, bleibt die Frage über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Adsorptionsgänge bis jetzt noch wenig aufgeklärt. Die in der Literatur vorhandenen Angaben sind meistens nicht systematisch und gewöhnlich nur auf wenige Verbindungen und Lösungsmittel beschränkt. Eine systematische Bearbeitung dieser theoretisch und wahrscheinlich auch praktisch wichtigen Frage schien uns daher wünschenswert, obgleich die Möglichkeit einer eindeutigen Lösung zweifelhaft erscheint, da in dem System Lösungsmittel—gelöster Stoff—Adsorbens eine höchst komplizierte Wechselwirkung zwischen allen drei Komponenten für dessen Gleichgewichtszustand bestimmend ist. Jedoch können wir, wie es von FREUNDLICH[1]) angedeutet ist, mit einem gewissen Recht über eine stärkere Adsorption aus einem Lösungsmittel im Vergleich mit einem anderen sprechen. Wenn wir nun die Frage etwas allgemeiner zu fassen versuchen, so sind wir genötigt, nur solche Versuchsobjekte zu wählen, deren Adsorptionseigenschaften keine spezifischen Fälle darstellen und daher in der Tat eine Verallgemeinerung gestatten. Diese Bedingung scheint durch die Reihe homologer einbasischer Säuren am besten erfüllt zu sein, da diese Reihe uns einen allmählichen Übergang von Stoffen mit stark ausgeprägtem, an den typischen anorganischen Verbindungen erinnernden polaren Charakter (Ameisensäure) zu typisch-organischen schwach polaren höheren Gliedern der Reihe bietet. Ausserdem können wir, wenn wir als Adsorptive die Verbindungen einer und derselben homologen Reihe nehmen, aus diesen Versuchen einige Schlüsse über die Anwendbarkeit der TRAUBEschen Adsorptionsregel auf nichtwässerige Lösungen ziehen, was für die theoretische Erklärung der Adsorptionserscheinungen von Wichtigkeit ist. Was den Adsorbenten anbetrifft, so müssen wir wegen meistens schwacher Adsorption aus nichtwässerigen

[1]) FREUNDLICH, Capillarchemie. 2. Aufl. S. 262.

Lösungen uns mit Kohle begnügen. Es scheint aber dabei interessant, Kohlesorten verschiedener Herkunft und Bearbeitung miteinander zu vergleichen.

### Versuchsmaterial und Versuchsmethodik.

Folgende Kohlearten wurden als Adsorbenten benutzt:

I. Blutkohle „Carbo medicinalis Merck" ohne weitere Bearbeitung.

II. „Carbo medicinalis Merck" nach M. Dubinin[1]) folgendermassen bearbeitet:

100 g Kohle wurden über Nacht mit 400 $cm^3$ 2 norm. Salpetersäure stehen gelassen, dann 1 Stunde lang mit derselben Säure gekocht (unter Wasserzugabe bei der Verdampfung), auf einem Porzellanfiltertrichter abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Die ausgewaschene Kohle wurde noch viermal mit je 2 Liter Wasser 1 Stunde lang gekocht und jedesmal nach dem Kochen abgesaugt. Dann wurde die Kohle 4 Stunden bei 150° getrocknet und im elektrischen Ofen bei 850° im Vakuum 1 Stunde lang geglüht. Die geglühte Kohle wurde noch zweimal mit Wasser gekocht, getrocknet und nochmals geglüht.

III. Zu Staub zerriebene aktivierte Gasschutzholzkohle ohne weitere Bearbeitung.

IV. Holzkohle III, wie Kohle II bearbeitet, nur statt 2 norm. wurde 4 norm. Salpetersäure angewendet.

V. Zuckerkohle[2]).

Reinster Rohrzucker wurde im Graphittiegel verbrannt, fein zerrieben und im bedeckten Porzellantiegel anfangs schwach und dann auf der starken Flamme der grossen Teklubrenner 1 Stunde lang geglüht. Nach dem Erkalten wurde die Kohle mit 4 norm. Salpetersäure bearbeitet und ausgewaschen, wie Kohlen II und IV, getrocknet und nochmals im Porzellantiegel über Teklubrenner geglüht. Dann wurde sie wiederholt mit 4 norm. Salpetersäure bearbeitet, ausgewaschen, getrocknet und im elektrischen Ofen wie Kohle II geglüht.

Die Angaben für die angewandte Kohle sind in der Tabelle 1 gesammelt.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, befreit die Salpetersäurebearbeitung die Kohle von deren salzartigen Verunreinigungen und führt deshalb zur fast vollen Äquivalenz der Adsorption von $H^{\cdot}$- und $Cl'$-Ionen. Der Gehalt an solchen salzartigen, zu Austauschadsorption führenden Beimengungen ist viel grösser in Stammholzkohle (III) im Vergleich zu Blutkohle (I), was nicht nur durch Adsorption von Salzsäure, sondern auch durch den Grad der Aschegehaltsverminderung

[1]) M. Dubinin, Z. physikal. Chem. 1928 (im Druck). [2]) Nach M. Dubinin, loc. cit.

Tabelle 1. Charakteristik der angewandten Kohle.

| Kohle | Adsorption in Prozenten aus wässerigen Lösungen in bezug auf Anfangskonzentration gerechnet | | | Aschegehalt in Prozent |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| | von Salzsäure aus 25 cm³. $^1/_{40}$ norm. Lösung. Gewicht der Kohle 1 g | | von $J_2$ aus 25 cm³. 0·1 norm. Lösung ($KJ$ 25 g/Liter). Gewicht der Kohle 0·25 g | |
| | nach $H^{\cdot}$ | nach $Cl'$ | | |
| I | 39·8 | 24·1 | 78·5 | 7·2 |
| II | 47·6 | 45·4 | 90·7 | 6·4 |
| III | 94·5 | 16·9 | 57·0 | 4·2 |
| IV | 48·6 | 47·0 | 61·1 | 1·4 |
| V | 34·1 | 33·9 | 14·0 | 0·08 |

infolge der Salpetersäurebearbeitung bewiesen wird. Selbst der chemische Charakter der in Stammkohle sich befindenden Salze scheint verschieden zu sein: die Blutkohle scheint grösstenteils neutrale Salze, die Holzkohle Salze mit basischem Charakter (Alkalicarbonate) zu enthalten[1]). Der nach Salpetersäurebearbeitung bleibende Aschegehalt ist der Kieselsäure zuzuschreiben[2]) und kann keine oder fast keine Austauschadsorption hervorrufen. Nach dem Verhalten des Jods bei der Adsorption können wir uns eine orientierende Vorstellung über die Adsorptionsaktivität der betreffenden Kohle gegen Nichtelektrolyte bilden — nämlich in dieser Richtung weist Blutkohle die grösste, Zuckerkohle die kleinste Aktivität auf.

Einige der benutzten Lösungsmittel — Präparate „pro analysi" der Firma Th. Schuchardt, Görlitz — wurden ohne weitere Reinigung angewandt, andere folgendermassen gereinigt:

Aceton. Th. Schuchardt pro analysi. Da das Präparat etwas gelblich war, wurde es über Kaliumpermanganat destilliert. Kp. 56° (750 mm).

Äthylalkohol. 95%iger Alkohol wurde zur Entwässerung über Nacht über Calciumoxyd (150 g/Liter) stehen gelassen, dann 3 Stunden lang mit Rückflusskühler gekocht und destilliert. Kp. 78·3° (754 mm).

Äther. Reines käufliches Präparat wurde 1 Woche lang über Calciumchlorid stehen gelassen und dann über Kaliumpermanganat destilliert. Kp. 34° bis 35° (749 mm).

Benzol und Toluol. Reine käufliche Präparate wurden von Schwefelverbindungen durch Behandlung mit Stickoxyden und Ammoniak nach Schwalbe[3])

---

1) Vgl. die relative Adsorption von $H^{\cdot}$- und $Cl'$-Ionen für Kohle III. 2) Vgl. Warburg, Biochem. Ztschr. **136**, 268. 1923. 3) Schwalbe, Chem. Ztrblt. **1905**, I, 360.

befreit, über Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Benzol: Kp. 80° (747 mm); Toluol: Kp. 110° (738 mm).

Petroläther. Käufliches Präparat wurde durch mehrmaliges Schütteln mit konz. Schwefelsäure, Auswaschen mit alkalischem Kaliumpermanganat und dann mit Wasser gereinigt, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Die zwischen 38° und 58° übergehende Fraktion wurde gesammelt.

Die benutzten Säuren stellten reinste Kahlbaumsche Präparate dar. Da die Lösungsmittel und die Säuren nur in sehr beschränkten Mengen uns zur Verfügung standen, so wurden keine Adsorptionsisothermen gemessen, sondern nur Punkte, die der 0·01 mol. Anfangskonzentration entsprechen, festgestellt. Durch Vergleich solcher Punkte wird aber auch die Reihenfolge der Adsorptionsisothermen selbst bestimmt, da die letzten für Glieder einer und derselben homologen Reihe, soweit bekannt, sich niemals durchschneiden. Die zu untersuchenden Lösungen wurden anfangs etwas konzentrierter als 0·01 mol. bereitet, titriert, und dann durch berechnete Lösungsmittelzugabe bis zu 0·01 mol. gebracht.

Die Versuchsanordnung war die folgende: 15 cm³ der Versuchslösung hat man während 1 Stunde bei Zimmertemperatur (16° bis 19°) mit genau abgewogener Menge der Kohle (meist 1 g) in Probierröhrchen mit Glasstöpsel automatisch gerührt, dann stark zentrifugiert und 5 cm³ zur Analyse entnommen. Mit wenigen Ausnahmen (z. B. in dem System Holzkohle—Aceton) setzte sich die Kohle gut ab. Um das Eindringen der Kohle in die Pipette völlig zu verhindern, wurde ihre Spitze mit einem Stückchen Baumwolle umwickelt. Die zu analysierende Lösung wurde mit $^1/_{50}$ norm. Natronlaugelösung unter Anwendung einer Mikrobürette, die die genaue Ablesung von 0·01 cm³ gestattete, titriert. Als Indicator diente 0·3%ige alkoholische Lösung von Bromthymolblau (Merck), von der drei Tropfen für jede Titration genommen wurden. Die Lösungen in Wasser, Alkohol und Aceton wurden unmittelbar, in anderen Lösungsmitteln nach Zugabe von 5 cm³ 95%igen Alkohol titriert. Für alle Versuche wurde eine Korrektur auf den $CO_2$-Gehalt des Lösungsmittels (bzw. auch des zugegebenen Alkohols) eingeführt. Dazu wurde eine Titration ohne Zugabe der Säuren durchgeführt und um deren Betrag die nachfolgende Titration vermindert. Der Farbenumschlag des Indicators war in einigen Lösungsmitteln (z. B. Schwefelkohlenstoff) sehr scharf zu beobachten, in anderen (z. B. Chloroform) dagegen so undeutlich, dass man bis auf eine gleiche mittlere Farbe titrieren sollte. Alle im folgenden angeführten Zahlenangaben (die meist mittlere Werte aus zwei unab-

hängigen Versuchen darstellen) sind als prozentige Adsorption in bezug auf Anfangskonzentration (0·01 mol.) gerechnet, das ist

$$A = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100.$$

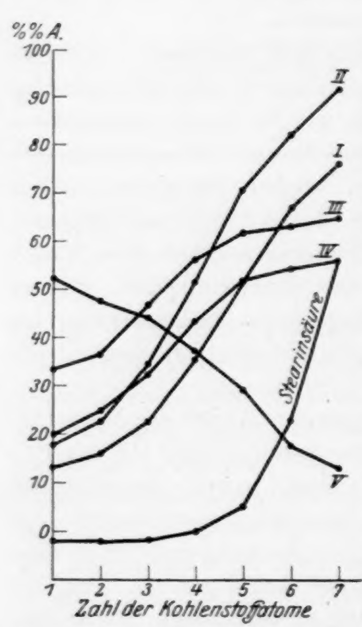



Fig. 1. Adsorption aus wässerigen Lösungen.

**a) Adsorption aus wässerigen Lösungen.**

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben und in der Fig. 1 graphisch dargestellt. Es sind auch Angaben über Adsorption an fester Stearinsäure (fein zerriebener Kerze) angeführt. Gewicht der Adsorbenten für Kohle I bis IV 0·05 g, für Kohle V 0·25 g und für Stearinsäure 1 g. Das Zahlenmaterial für die Adsorption an Kohle I ist einer früheren Arbeit[1]) entnommen.

Aus einem Vergleich der Angaben der Fig. 1 für Kohle I und II, bzw. III und IV, ist ersichtlich, dass die Salpetersäurebearbeitung, ohne im wesentlichen den allgemeinen Adsorptionscharakter der betreffenden Kohle zu ändern, auf ihre Adsorptionsaktivitäten sehr verschiedene Wirkung ausübt.

Tabelle 2. Adsorption aus wässerigen Lösungen.

| Säure | Zahl der Kohlenstoffatome | Prozentige Adsorption an Kohle I | Kohle II | Kohle III | Kohle IV | Kohle V | Stearinsäure |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure | 1 | 13·3 | 17·8 | 33·6 | 19·8 | 52·2 | — 2·0 |
| Essigsäure | 2 | 16·0 | 22·8 | 36·5 | 24·8 | 47·6 | — 2·0 |
| Propionsäure | 3 | 22·3 | 34·5 | 46·8 | 32·5 | 44·1 | — 1·9 |
| *n*-Buttersäure | 4 | 35·5 | 51·3 | 56·2 | 43·5 | 37·2 | 0·0 |
| *n*-Valeriansäure | 5 | 51·3 | 70·6 | 61·7 | 52·0 | 29·4 | 5·2 |
| *n*-Capronsäure | 6 | 67·1 | 82·0 | 63·3 | 54·7 | 17·8 | 22·9 |
| *n*-Önanthsäure | 7 | 76·1 | 92·0 | 65·0 | 56·0 | 13·3 | 56·0 |

[1]) Schilow und Nekrassow, Z. physikal. Chem., Cohen-Festbd. **67**. 1927.

Nämlich nach der Bearbeitung wird die Blutkohle mehr, die Holzkohle dagegen weniger aktiv; dies stimmt mit den Angaben über den Aschecharakter (siehe Tabelle 1) der betreffenden Kohle. Es ist auffallend, dass die Stearinsäure einen der Blutkohle sehr ähnlichen Adsorptionsgang aufweist[1]). Eine ganz eigentümliche Stellung nimmt die Zuckerkohle V ein; für dieselbe ist eine völlige Umkehrung der TRAUBEschen Regel anzunehmen, weil die Adsorption aus wässerigen Lösungen in diesem Falle für höhere Homologe der Reihe regelmässig abnimmt[2]).

### b) Adsorption aus alkoholischen Lösungen

In allen Versuchen wurde 1 g des Adsorbens angewandt.

Tabelle 3. Adsorption aus alkoholischen Lösungen.

| Säure | Zahl der Kohlenstoffatome | Prozentige Adsorption an Kohle | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III | IV | V |
| Ameisensäure | 1 | 20·6 | 24·0 | 60·7 | 33·3 | 17·4 |
| Essigsäure | 2 | 7·8 | 7·0 | 38·6 | 13·9 | 4·0 |
| Propionsäure | 3 | 0·7 | 4·2 | 27·1 | 9·7 | 4·2 |
| Buttersäure | 4 | 1·4 | 6·4 | 23·3 | 11·6 | 4·1 |
| Valeriansäure | 5 | 4·8 | 11·1 | 25·0 | 16·0 | 4·2 |
| Capronsäure | 6 | 13·2 | 22·5 | 28·7 | 25·1 | 3·1 |
| Önanthsäure | 7 | 22·1 | 32·2 | 31·5 | 34·9 | 3·5 |
| Caprylsäure | 8 | 34·3 | 44·3 | 36·3 | 43·6 | 2·1 |
| Pelargonsäure | 9 | 44.9 | 57·9 | 40·5 | 52·2 | 1·4 |
| Laurinsäure | 12 | 69·5 | 84·1 | 54·4 | 75·0 | 0·0 |
| Myristinsäure | 14 | 81·0 | 93·0 | 62·0 | 86·2 | 0·0 |
| Palmitinsäure | 16 | 87·3 | 95·5 | 69·1 | 90·9 | 0·0 |
| Stearinsäure | 18 | 89·1 | 96·8 | 73·9 | 92·1 | 0·0 |

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, vergrössert die Salpetersäurebearbeitung das Adsorptionsvermögen der Blutkohle, ändert aber den Gesamtcharakter der Erscheinung nicht; im Falle der Holzkohle wird dagegen die Erscheinung im ganzen etwas verändert, indem der Charakter der Adsorption demjenigen der an der Blutkohle sich äussernden zustrebt. Zuckerkohle nimmt wiederum eine Sonderstellung ein, weil

[1]) Die negative Adsorption der ersten Glieder der Reihe an Stearinsäure ist wahrscheinlich durch Bildung einer kolloidalen Lösung des Adsorbens zu erklären.
[2]) Es scheint interessant, für Zuckerkohle den ganzen Gang der Adsorptionsisothermen zu untersuchen. Die betreffenden Versuche sind in Angriff genommen.

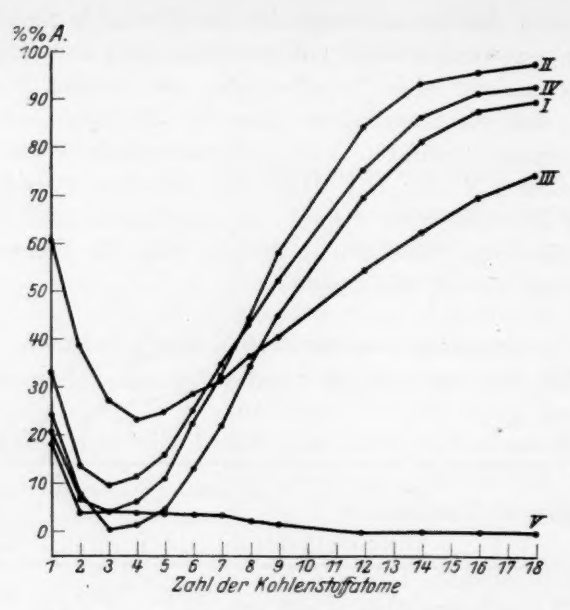



Fig. 2. Adsorption aus alkoholischen Lösungen.

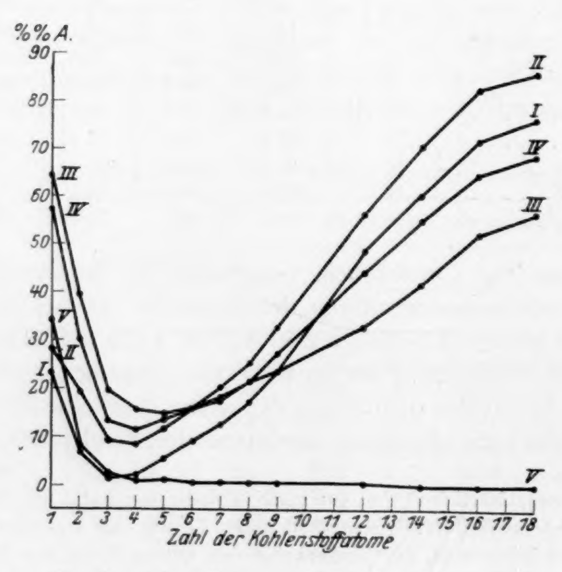



Fig. 3. Adsorption aus ätherischen Lösungen.

dieselbe nur die Anfangsglieder der Reihe etwas adsorbiert. Bei Blut- und Holzkohle gilt für einen Teil der homologen Reihe (etwa von Buttersäure an) die TRAUBEsche Adsorptionsregel. Der Einfluss jeder in die Kette eintretenden $CH_2$-Gruppe ist für verschiedene Teile der Reihe nicht gleichgültig und zeigt ein Maximum für die Säuren mit 7 bis 9 Kohleatomen (bzw. in wässerigen Lösungen mit 4 bis 6 Kohleatomen).

**c) Adsorption aus ätherischen Lösungen.**

Das betreffende Zahlenmaterial ist in der Tabelle 4 angeführt und in Fig. 3 graphisch wiedergegeben. In allen Versuchen wurde 1 g Kohle angewandt.

Tabelle 4. Adsorption aus ätherischen Lösungen.

| Säure | Zahl der Kohlenstoff-atome | Prozentige Adsorption an Kohle | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III | IV | V |
| Ameisensäure | 1 | 23·3 | 28·0 | 64·3 | 57·3 | 34·1 |
| Essigsäure | 2 | 7·2 | 19·2 | 39·5 | 30·1 | 7·7 |
| Propionsäure | 3 | 1·6 | 9·3 | 19·8 | 13·4 | 2·1 |
| Buttersäure | 4 | 2·1 | 8·4 | 15·8 | 11·6 | 1·3 |
| Valeriansäure | 5 | 5·4 | 11·8 | 14·8 | 13·8 | 1·4 |
| Capronsäure | 6 | 9·1 | 15·8 | 15·7 | 15·8 | 0·7 |
| Önanthsäure | 7 | 12·6 | 20·2 | 18·2 | 17·6 | 0·7 |
| Caprylsäure | 8 | 17·2 | 25·3 | 21·5 | 21·3 | 0·7 |
| Pelargonsäure | 9 | 23·4 | 32·5 | 23·5 | 27·1 | 0·7 |
| Laurinsäure | 12 | 48·5 | 56·0 | 32·6 | 44·0 | 0·7 |
| Myristinsäure | 14 | 60·3 | 70·3 | 41·6 | 54·8 | 0·0 |
| Palmitinsäure | 16 | 71·5 | 82·2 | 52·0 | 64·5 | 0·0 |
| Stearinsäure | 18 | 76·0 | 85·6 | 56·1 | 67·8 | 0·0 |

Beim Vergleich der Fig. 2 und 3 ist leicht zu ersehen, dass das gesamte Bild der Adsorptionserscheinungen in ätherischen bzw. alkoholischen Lösungen sehr ähnlich sich äussert. Die Anfangsglieder der Reihe sind jedoch in ätherischen Lösungen im Vergleich zu den alkoholischen etwas stärker, die höheren Glieder dagegen schwächer adsorbiert. Mit Salpetersäure bearbeitete Holzkohle adsorbiert ziemlich analog der Blutkohle, auf der Zuckerkohle werden nur die ersten Glieder der Reihe merklich adsorbiert. Von Buttersäure an gilt für die Adsorption auf Blut- und Holzkohle die TRAUBEsche Regel; der maximale Effekt der in das Molekel eintretenden Methylengruppe fällt auf Säuren mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen.

### d) Adsorption aus verschiedenen Lösungsmitteln auf Kohle I.

Wie es die oben erwähnten Resultate beweisen, bleibt die Zuckerkohle in nichtwässerigen Lösungen in bezug auf angewandte Säuren fast völlig inaktiv. Andererseits sind die mit Salpetersäure bearbeitete Blut- und Holzkohle nach ihrem Verhalten bei der Adsorption der Stammblutkohle sehr ähnlich. Diese Tatsache veranlasste uns, eben die Blutkohle als Adsorbens bei Untersuchungen über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Adsorptionserscheinungen zu verwenden. Bei den meisten Lösungen wurde 1 g Adsorbens angewandt, bei Lösungen in Kohlenstofftetrachlorid und Petroläther (sehr starker Adsorption wegen) 0·25 g. In der folgenden Tabelle 5 und Fig. 4 sind zum Vergleich auch Angaben für die Adsorption aus wässerigen (Gewicht des Adsorbens 0·05 g), alkoholischen und ätherischen Lösungen angegeben.

Tabelle 5.
Adsorption aus verschiedenen Lösungsmitteln an Kohle I.

| Säure | Zahl der Kohlenstoffatome | Prozentige Adsorption aus | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Wasser | $CH_3OH$ | $C_2H_5OH$ | Aceton | Äther | Petroläther | Benzol | Toluol | $CHCl_3$ | $CCl_4$ | $CS_2$ |
| Ameisensäure . | 1 | 13·3 | 24·8 | 20·6 | 19·3 | 23·3 | 100·0 | 98·7 | 94·5 | 81·1 | 100·0 | 100·0 |
| Essigsäure. . . | 2 | 16·0 | 6·5 | 7·8 | 3·8 | 7·2 | 74·9 | 83·6 | 83·5 | 37·1 | 78·5 | 100·0 |
| Propionsäure . | 3 | 22·3 | 5·8 | 0·7 | 2·6 | 1·6 | 56·4 | 69·5 | 70·9 | 25·6 | 64·1 | 91·9 |
| Buttersäure . . | 4 | 35·5 | 8·1 | 1·4 | 1·9 | 2·1 | 53·2 | 67·9 | 63·6 | 21·3 | 62·0 | 87·5 |
| Valeriansäure . | 5 | 51·3 | 15·3 | 4·8 | 2·6 | 5·4 | 55·0 | 66·8 | 61·8 | 18·7 | 60·5 | 83·9 |
| Capronsäure . | 6 | 67·1 | 29·3 | 13·2 | 6·7 | 9·1 | 60·3 | 65·7 | 61·3 | 19.2 | 58·2 | 80·9 |
| Önanthsäure. . | 7 | 76·1 | 43·0 | 22·1 | 11·8 | 12·6 | 65·8 | 66·7 | 61·1 | 19·8 | 57·8 | 80·0 |
| Caprylsäure . . | 8 | 78·4 | 59·6 | 34·3 | 20·9 | 17·2 | 72·0 | 68·8 | 61·0 | 22·0 | 56·9 | 78·2 |
| Pelargonsäure | 9 | — | 71·9 | 44·9 | 30·4 | 23·4 | 77·1 | 70·4 | 62·2 | 24·0 | 56·5 | 78·1 |
| Laurinsäure . . | 12 | — | 89·1 | 69·5 | 57·8 | 48·5 | 90·7 | 78·2 | 66·4 | 27·9 | 56·3 | 77·2 |
| Myristinsäure . | 14 | — | 91·8 | 81·0 | 75·8 | 60·3 | 95·0 | 82·2 | 69·9 | 29·0 | 57·9 | 76·3 |
| Palmitinsäure . | 16 | — | 92·2 | 87·3 | 85·9 | 71·5 | 97·4 | 86·7 | 72·8 | 30·2 | 60·7 | 75·9 |
| Stearinsäure. . | 18 | — | 92·8 | 89·1 | 89·7 | 76·0 | 99·1 | 90·9 | 75·8 | 31·3 | 64·0 | 75·7 |

Bei Betrachtung der Angaben der Tabelle 5 und der Fig. 4 ist vor allem ersichtlich, dass die Adsorption aus organischen Lösungsmitteln (besonders aus Petroläther und Kohlenstofftetrachlorid) gegen die übliche Meinung eine beträchtliche Grösse erreicht. Die untersuchten Lösungsmittel lassen sich nach dem Verlauf der Adsorptionserscheinungen in zwei sich ziemlich stark voneinander unterscheidende

Gruppen teilen. Eine davon umfasst die sauerstoffhaltigen Lösungsmittel: Wasser, Alkohol, Aceton und Äther, die andere solche Lösungsmittel, die keinen Sauerstoff enthalten: Benzol, Toluol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff. Die erste Gruppe ist durch ein scharfes Minimum (mit Ausnahme des Wassers) der Adsorptionswerte für Essigsäure—Valeriansäure und darauffolgendes rasches Ansteigen derselben charakterisiert. Für alle Lösungsmittel dieser Gruppe gilt in einer Strecke der homologen Reihe (von Butter-

Adsorption an Kohle I aus:

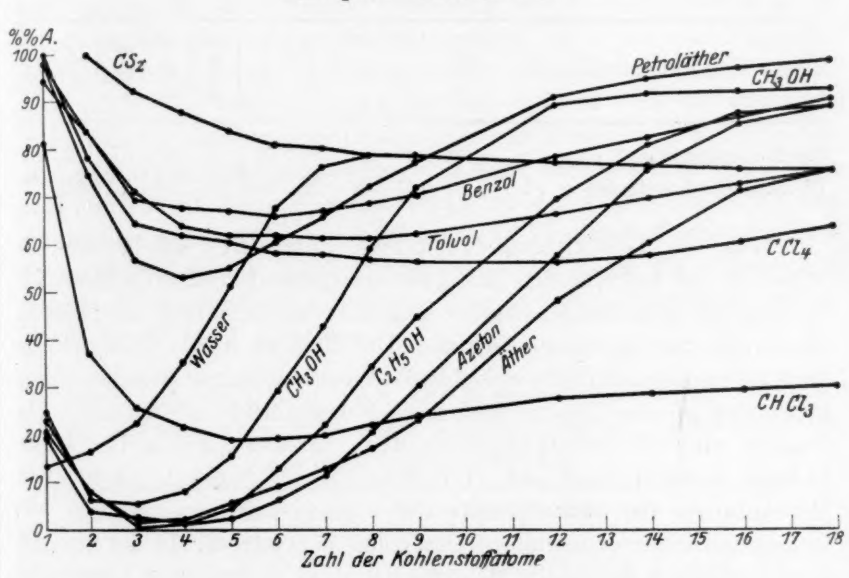



Fig. 4.

säure an) die TRAUBEsche Adsorptionsregel. Die Lösungsmittel der zweiten Gruppe liefern dagegen Adsorptionswerte, die keine scharfen Minima aufweisen. Die Geltung der TRAUBEschen Regel ist in diesem Falle entweder sehr schwach (z. B. bei Benzol) oder im erforschten Bereich der homologen Reihe gar nicht bewiesen (z. B. bei Schwefelkohlenstoff). Zwischen den beiden Gruppen steht unerwarteterweise Petroläther, der allen seinen Eigenschaften gemäss zur zweiten Gruppe gehören sollte. Doch kann man sich das scharfe Minimum der Adsorption für mittlere Glieder der Reihe, welches Petroläther den Gliedern der ersten Gruppe ähnlich macht, veranschaulichen, wenn

man daran denkt, dass Petroläther streng genommen als Gemisch zu betrachten ist. Im Falle der gemischten Lösungsmittel wurden in der Tat oft sehr scharfe Minima der Adsorption beobachtet[1]).

Wenn wir nun die erhaltenen Resultate mit Eigenschaften der angewandten Lösungsmittel, die für die Adsorption von Bedeutung sein können, zusammenzustellen versuchen, so können wir vor allem feststellen, dass kein Parallelismus zwischen Adsorptionswerte und Oberflächenspannung der betreffenden Lösungsmittel besteht[2]) (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6.

| Lösungsmittel | Wasser | $CH_3OH$ | $C_2H_5OH$ | Aceton | Äther | Benzol | Toluol | $CHCl_3$ | $CCl_4$ | $CS_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Oberflächenspannung[3]) $\alpha$ dyn/cm. . | 71 | 22 | 21 | 23 | 17 | 28 | 29 | 27 | 26 | 31 |
| Dielektrizitätskonstante[3]) $\varepsilon$ . . . . | 81 | 31 | 26 | 22 | 4·4 | 2·3 | 2·3 | 5·1 | 2·2 | 2·6 |

Was die Dielektrizitätskonstanten anbetrifft, welche für die Polarität der betreffenden Moleküle massgebend sind, so scheint für die erste Gruppe eine qualitative Regelmässigkeit zu bestehen; es gibt aber keine für die zweite Gruppe. Die Ursache dieses Unterschieds liegt wahrscheinlich darin, dass für die Wechselwirkung zwischen Molekülen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels **nicht nur** die **Stärke der Molekularkraftfelder, sondern auch ihr Charakter bestimmend ist.** Die Polarität der Moleküle ist in allen Verbindungen der ersten Gruppe durch Sauerstoff hervorgerufen, wir mögen daher nur quantitative Unterschiede erwarten. In der zweiten Gruppe dagegen haben alle Molekülarten ganz verschiedene Ursprünge der Polarität und infolgedessen können in diesem Falle sogar qualitative Unterschiede vorhanden sein. Dies kann sich darin äussern, dass die im allgemeinen stärker polare Molekel (grössere $\varepsilon$) eines Lö-

[1]) Vgl. Schilow und Pewsner, Z. physikal. Chem. **118, 361 ff. 1925.** [2]) Zu demselben Resultat sind auch Patrick und Jones (J. physic. Chem. **29**, 6. 1925) bei den Versuchen über die Adsorption von Essigsäure aus sechs organischen Lösungsmitteln an Silicagel gekommen. Es ist jedoch zu bemerken, dass, streng genommen, man den Vergleich der Adsorptionswerte nicht mit der Oberflächenspannung der Lösungsmittel selbst, sondern mit der Grösse und der Richtung deren Änderung durch Zugabe des betreffenden Stoffes durchführen sollte. [3]) Die angeführten Zahlen sind den Landolt-Börnstein-Tabellen entnommen und abgerundet.

sungsmittels auf die Molekel des betreffenden Stoffes einen geringeren Einfluss als die Molekel eines anderen, obgleich weniger polaren Lösungsmittels, ausüben kann[1]).

### e) Adsorption von Butter- und Stearinsäuren aus verschiedenen Lösungsmitteln und an verschiedenen Kohlen.

Da es von Interesse schien, einige orientierende Angaben über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Adsorption an verschiedenen Kohlen zu bekommen, wurden Versuche mit Buttersäure und Stearinsäure angestellt. Diese Säuren wurden als orientierende Parameter für die ganze homologe Reihe deshalb gewählt, weil, wie aus Fig. 4 ersichtlich ist, alle Adsorptionswerte der Zwischenglieder der Reihe meist nicht allzu weit von derjenigen Geraden entfernt sind, die man zwischen Adsorptionswerte der Buttersäure und Stearinsäure ziehen kann. In dieser Weise kann man, wenn man diese letzten Werte kennt, sich auch eine Vorstellung über das Verhalten der ganzen Reihe bei der Adsorption annäherungsweise bilden. Die Resultate dieser einzelnen Versuche sind in der Tabelle 7 angegeben und in der Fig. 5 graphisch dargestellt. In den beiden sind zum Vergleich auch die entsprechenden Werte für Kohle I angeführt.

Tabelle 7. Adsorption von Buttersäure (B.) und Stearinsäure (S.) aus verschiedenen Lösungsmitteln und an verschiedenen Kohlen[2]).

| Kohle | Säure | Prozentige Adsorption aus | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $CH_3OH$ | $C_2H_5OH$ | Aceton | Äther | Petroläther | Benzol | Toluol | $CHCl_3$ | $CCl_4$ | $CS_2$ |
| I | B. | 8.1 | 1·4 | 1·9 | 2·1 | 53·2 | 67·9 | 63·6 | 21·3 | 62·0 | 87·5 |
| | S. | 92·8 | 89·1 | 89·7 | 76·0 | 99·1 | 90·9 | 75·8 | 31·3 | 64·0 | 75·7 |
| II | B. | 24·3 | 6.4 | 8·4 | 8·4 | 26·5 | 36·6 | 32·6 | 16·4 | 37·6 | 43·0 |
| | S. | 90·5 | 96·8 | 92·9 | 85·6 | 94·1 | 85·9 | 59·2 | 37·0 | 58·1 | 38·8 |
| III | B. | 71·0 | 23·3 | 21·1 | 15·8 | 56·4 | 87·9 | 78·6 | 45·8 | 92·1 | 89·8 |
| | S. | 96·0 | 73·9 | 75·0 | 56·1 | 64·9 | 85·5 | 71·0 | 34·7 | 30·3 | 78·4 |
| IV | B. | 27·0 | 11·6 | 8·4 | 11·6 | 30·3 | 41·4 | 38·2 | 16·4 | 93·1 | 37·6 |
| | S. | 88·5 | 92·1 | 81·6 | 67·8 | 50·0 | 52·0 | 26·9 | 20·5 | 31·0 | 18·4 |

[1]) Solche Spezifität äussert sich bekanntlich sehr oft bei der Bildung der Molekülverbindungen. [2]) Gewicht des Adsorbens bei Petroläther und Kohlenstofftetrachlorid 0·25 g, in anderen Fällen 1 g.

Wie aus der Tabelle 7 und der Fig. 5 ersichtlich, hat Holzkohle im allgemeinen eine grössere Adsorptionsaktivität als Blutkohle gegen die niederen Glieder der Reihe und eine schwächere gegen die höheren. Die Bearbeitung der Kohle mit Salpetersäure führt in verschiedenen Fällen zu verschiedenen Resultaten. In bezug auf die Lösungsmittel der ersten Gruppe haben wir für Blutkohle meistens eine verhältnis-

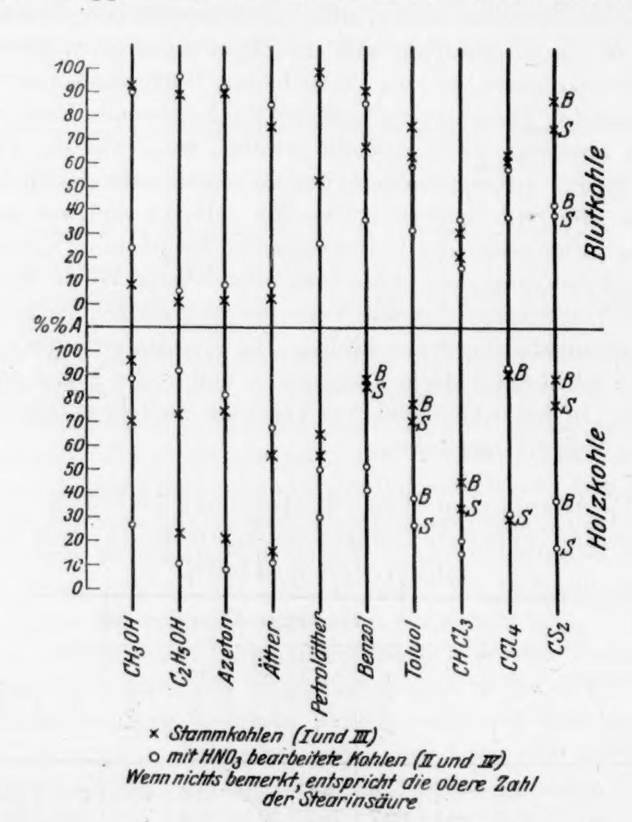



Fig. 5.

mässig kleine Adsorptionsvergrösserung, für Holzkohle eine Vergrösserung der Aktivität gegen höhere Glieder und deren Verminderung gegen niedere, was diese Kohle der Blutkohle ähnlich macht. In bezug auf Lösungsmittel der zweiten Gruppe, Petroläther einschliessend, führt die Salpetersäurebearbeitung fast in allen Fällen zu einer scharfen Verminderung der Aktivität, wie es besonders bei Schwefelkohlen-

stoff ersichtlich ist[1]). Auffallend ist eine scharfe Verminderung der Adsorption in der Richtung von Buttersäure zu Stearinsäure für das System Holzkohle—Kohlenstofftetrachlorid, die nach der Bearbeitung mit Salpetersäure fast unverändert bleibt.

#### f) Versuchsergebnisse und Struktur der adsorbierenden Kohlenoberflächen.

Wie oben angeführte Versuche mit wässerigen, alkoholischen und ätherischen Lösungen zeigen, sind Blutkohle und Zuckerkohle ihrem Verhalten bei der Adsorption nach prinzipiell verschieden. Während die letzte, wie es bekannt ist, gegen starke Elektrolyte ein beträchtliches Adsorptionsvermögen aufweist (vgl. auch die Adsorption der Ameisensäure), ist sie gegen schwache Elektrolyte und Nichtelektrolyte fast völlig inaktiv; die Blutkohle, deren Adsorptionsvermögen auch für starke Elektrolyte ziemlich hoch ist, weist sich dagegen vorzugsweise als ein ausgezeichneter Adsorbens für schwache Elektrolyte und Nichtelektrolyte aus. Holzkohle nimmt eine Mittelstellung ein, ist aber mehr der Blutkohle ähnlich. Die Verschiedenheit in dem Verhalten bei der Adsorption der drei genannten Kohlearten kann man also nicht eindeutig durch verschiedene Grösse der adsorbierenden Oberfläche erklären, sondern man muss annehmen, dass selbst deren Struktur verschieden sein kann. Als Elemente dieser Struktur kommen in Betracht:

A. Reiner Kohlenstoff.

B. Die bei Verkohlung sich bildende hochmolekulare organische Verbindungen (wahrscheinlich meist Kohlenwasserstoffe)[2]).

C. Die Elemente der Asche, die aus chemisch-inaktiven (meist Kieselsäure) bzw. chemisch-aktiven (meist Salze) Anteilen bestehen können, indem der letzte zum Ionenaustausch mit dem Adsorptiv führen kann. Von Verbindungen des letzten Typus wird die Kohleoberfläche durch Bearbeitung mit Salpetersäure befreit. Es bleiben also nur zwei Elemente der Struktur, Kohlenstoff und hochmolekulare

---

[1]) Die Ursache dafür ist nicht klar genug. Jedenfalls ist es unwahrscheinlich, dass diese Adsorptionsverminderung durch Auswaschen der Salze bedingt ist, da ein mit dem System Schwefelkohlentoff—Buttersäure—3 g fein zerriebenen Kaliumchlorid angestellte Versuch einen sehr unbedeutenden Wert der Adsorption (etwa 5%) zeigt.

[2]) Dass die Adsorptionsholzkohlen gebundenen Wasserstoff und in ziemlich beträchtlichem atomaren Verhältnis zu Kohlenstoff (4 bis 60 Atome $H$ auf 100 Atome $C$) enthalten, wurde durch direkte Verbrennungsanalyse bewiesen. Siehe PHILIP und JARMAN, J. physic. Chem. 28, 347. 1924.

organische Verbindungen, und durch dessen relativen Gehalt muss der allgemeine Adsorptionscharakter der Kohle bedingt sein.

Die Frage über die Anreicherung der Grenzfläche zweier Phasen an einen dritten Stoff wurde vor kurzem von P. Rehbinder[1]) durchgearbeitet und verallgemeinert. Die von ihm formulierte „Ausgleichungsregel" besagt, dass die Trennungsfläche zweier Phasen dann an Molekülen des dritten Stoffes sich anreichert, wenn dessen Polarität[2]) intermediär zwischen den Polaritäten beider sich berührender Phasen liegt. Im Fall, dass die Polarität des sich verteilenden Stoffes grösser oder kleiner als die Polaritäten der beiden Phasen ist, bleibt der Stoff hauptsächlich oder ganz in derjenigen Phase, deren Polarität seiner eigenen am nächsten liegt.

Dem Kohlenstoff der Kohle, wegen Analogie mit Graphit, der bekanntlich metallisches Leitvermögen aufweist, sollen wir eine sehr grosse Polarität zuschreiben. Andererseits können wir wohl den bei Verkohlung sich bildenden hochmolekularen organischen Verbindungen, wegen Analogie mit bekannten Repräsentanten dieser Gruppe, eine sehr kleine Polarität zuschreiben.

Wenn wir nun die Ausgangsmateriale, die zur Herstellung verschiedener Kohlearten dienen, betrachten wollen, so ist es ersichtlich, dass die optimalen Bedingungen zur Bildung hochmolekularer organischer Verbindungen Blutkohle besitzt, dann Holzkohle, bei Zuckerkohle dagegen ist die Möglichkeit der Bildung organischer Verbindungen völlig oder fast völlig ausgeschlossen.

So kommen wir, wenn wir Elemente der Asche ausser Betracht lassen, zu dem Schluss, dass die Oberflächenschicht der Blutkohle aus Kohlenstoff und hochmolekularen organischen Verbindungen besteht, diejenige der Holzkohle aus denselben Bestandteilen, aber im geänderten Verhältnis zugunsten des Kohlenstoffs, und die der Zuckerkohle allein oder fast allein Kohlenstoff enthält. Wenn wir solche Struktur der adsorbierenden Oberflächen verschiedener Kohlearten annehmen, dann erklären sich leicht und im völligen Einklang mit der „Ausgleichungsregel" die allgemeinen qualitativen Unterschiede, die diese Kohlearten aufweisen.

---

[1]) P. Rehbinder, Z. physikal. Chem. **129**, 161ff. 1927. [2]) Die annähernd durch Dielektrizitätskonstanten oder nach Sementschenko (Z. physikal. Chem. **129**, 177. 1927) durch „verallgemeinerte elektrische Momente" charakterisiert sein kann.

**Zusammenfassung.**

Es wurde die Adsorption der homologen Reihe normaler einbasischer Säuren von Ameisensäure bis Stearinsäure aus $^1/_{100}$ mol. Lösungen in elf Lösungsmitteln und an verschiedenen Kohlen studiert. Die Versuche zeigen, dass die Lösungsmittel nach dem Einfluss auf die Adsorptionserscheinungen in zwei Gruppen geteilt werden können, von denen die erste die sauerstoffhaltigen Lösungsmittel umfasst, die zweite Lösungsmittel ohne Sauerstoff. In der ersten Gruppe ist eine qualitative Beziehung zu Dielektrizitätskonstanten angedeutet. Es werden einige Schlüsse über die Anwendbarkeit der TRAUBEschen Adsorptionsregel auf nichtwässerige Lösungen gemacht. Es wird ein prinzipiell verschiedener Adsorptionsgang für Blutkohle und Holzkohle einerseits und Zuckerkohle andererseits beobachtet. Es wird versucht, diese Verschiedenheit durch verschiedene Struktur der adsorbierenden Oberflächen der betreffenden Kohle zu erklären.

---

Diese Arbeit wurde in der physikalisch-chemischen Abteilung des wissenschaftlich-chemischen Forschungsinstituts zu Moskau ausgeführt.

Zum Schluss halte ich es für eine angenehme Pflicht, meinem Lehrer, Herrn Prof. N. SCHILOW, für sein Interesse an meiner Arbeit zu danken.

Moskau, Juni 1928.

---

# Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XV[1]).

## Über die hydrolytische und molekulare Adsorption der Erdalkalihalogenide an Kohle.

Von

**Mark Tschepelewetzki.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 28.)

Bei der systematischen Untersuchung der Adsorption von Alkalihalogeniden an aktiver Holzkohle wurde festgestellt, dass die Adsorbierbarkeit der Anionen, bei ein und derselben Anfangskonzentration gemessen, vom Kation abhängig ist[2]).

Diese Abhängigkeit konnte durch folgende Reihen dargestellt werden:

$$Li^{\cdot} > Na^{\cdot} < K^{\cdot} < Rb^{\cdot} < Cs^{\cdot} \quad \text{bzw.} \quad J' > Br' > Cl'.$$

Unlängst, bevor die oben zitierte Abhandlung veröffentlicht wurde, erschienen die Abhandlungen von Bartell und E. Miller und von E. Miller[3]), später auch Abhandlungen anderer Autoren[4]), in denen die Fähigkeit einiger hochaktiver Kohlen, hydrolytisch Salze zu adsorbieren, mit Sicherheit festgestellt wurde.

Um im folgenden einen Überblick über die Versuchsergebnisse, die an verschiedenen Sorten des Adsorbens erhalten wurden, zu gewinnen, schien es lohnend, die Adsorption von Erdalkalihalogeniden an Kohlen verschiedener Herkunft zu erforschen, und darunter auch eine Sorte zu prüfen, die zur hydrolytischen Adsorption fähig ist. Als Adsorbens dienten dazu die Blutkohle von Merck und eine hoch-

---

1) Z. physikal. Chem. **96**, 25. 1920. **100**, 425. 1922. **101**, 353. 1922. **104**, 46. 1923. **118**, 79, 361. 1925. **123**, 86, 248. 1926. **128**, 266. 1927. **133**, 122. 1928. XII, XIII und XIV im Druck. 2) N. Schilow und M. Tschepelewetzki, Z. physikal. Chem. **123**, 248. 1926. 3) Bartell und E. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1106. 1923. J. physic. Chem. **28**, 992. 1924. E. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1150. 1924. **47**, 1270. 1925. J. physic. Chem. **30**, 1031. 1926. 4) Siehe z. B. A. Frumkin, Z. anorgan. Chem. **158**, 84. 1926. J. Kolthoff, Z. Elektrochem. **33**, 497. 1927. Schilow und Tschmutow, Z. physikal. Chem. **133**, 188. 1928.

aktive, hydrolytisch adsorbierende Zuckerkohle, welche nach dem Verfahren von M. DUBININ[1]) hergestellt wurde.

Die hier angeführten Versuche beziehen sich auf die Adsorption der Erdalkalihalogenide; ausserdem wird näher über den Einfluss von Kohlensäure auf die Adsorption der genannten Salze berichtet.

### A. Adsorptionsversuche mit Mercks Blutkohle.

Zur Ausführung der Versuche wurden die reinsten Salze von Merck angewandt. Einige Salze, wie z. B. $BaJ_2 . 2H_2O$, haben wir speziell hergestellt. Die Berylliumhalogenide wurden direkt in Lösungen erhalten, indem eine bestimmte Menge $BeSO_4 . 4H_2O$ mit einer Bariumhalogenidlösung zur doppelten Umsetzung gebracht wurde.

Die Adsorption wurde gemessen, indem man das Anion vor und nach dem Versuch mikrovolumetrisch titrierte.

Die Anfangskonzentration sämtlicher Lösungen ($C_0$) war ein und dieselbe, und zwar $^1/_{60}$ norm. 25 cm$^3$ je einer Lösung wurden mit 2 g Kohle im Laufe von $^1/_2$ Stunde geschüttelt, dann zentrifugiert und filtriert. Durch Titration des Filtrats wurde die Endkonzentration bestimmt. Mit jedem Salze sind wenigstens zwei Versuche ausgeführt worden.

In der Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse dargestellt. Es bedeuten in der Tabelle:

$C_0$ = Anfangskonzentration in cm$^3$ der $^1/_{60}$ norm. Lösung
$C_1$ = Endkonzentration in cm$^3$ der $^1/_{60}$ norm. Lösung,
$C_2$ = Endkonzentration als Mittel aus sämtlichen betreffenden Versuchen,
$A$ = Adsorbierter Teil in cm$^3$ der $^1/_{60}$ norm. Lösung.

In der letzten Spalte ist die Zahl $A$ in Prozenten zur Anfangskonzentration angegeben.

Die Zahlen der letzten Spalte sind auch graphisch dargestellt (Fig. 1). Wie aus der Fig. 1 folgt, bleibt die Reihenfolge der Anionen die gleiche, wie früher für Alkalihalogenide erhaltene, und zwar

$$J' > Br' > Cl'.$$

Bemerkenswert ist die Abstufung der drei Adsorptionswerte für die Bariumsalze gegen diejenigen von Strontium. Von Interesse sind auch die abnorm hohen Adsorptionswerte für die Halogenionen der

[1]) Siehe weiter unten.

Tabelle 1. Adsorption der Erdalkalihalogenide an Mercks Blutkohle. $C_0 = 5\,\text{cm}^3\ {}^1/_{60}$ norm.

| Salze | $C_1$ | | | $C_2$ | $A = C_0 - C_2$ | Adsorbiert in Prozent |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $MgCl_2$ | $4.50_5$ | 4.48 | | 4.49 | 0.51 | 10.2 |
| $CaCl_2$ | 4.47 | 4.45 | | 4.46 | 0.54 | 10.8 |
| $SrCl_2$ | 4.47 | 4.50 | | $4.48_5$ | $0.51_5$ | 10.3 |
| $BaCl_2$ | 4.15 | 4.15 | | 4.15 | 0.85 | 17.1 |
| $MgBr_2$ | 4.03 | 4.03 | 4.05 | $4.03_7$ | $0.96_3$ | 19.2 |
| $CaBr_2$ | 3.90 | 3.90 | 3.91 | 3.91 | 1.10 | 22.0 |
| $SrBr_2$ | 4.01 | 4.03 | | 4.02 | 0.98 | 19.6 |
| $BaBr_2$ | $3.94_5$ | 3.94 | | 3.94 | 1.06 | 21.2 |
| $MgJ_2$ | 2.98 | 2.98 | | 2.98 | 2.02 | 40.5 |
| $CaJ_2$ | 2.79 | 2.79 | | 2.79 | 2.21 | 44.2 |
| $SrJ_2$ | 2.94 | 2.94 | 2.91 | 2.93 | 2.07 | 41.4 |
| $BaJ_2$ | 2.96 | 2.96 | 2.97 | 2.96 | 2.04 | 40.7 |
| $BeCl_2$ | 3.38 | 3.40 | | 3.39 | 1.61 | 32.2 |
| $BeBr_2$ | 2.64 | 2.72 | 2.74 | 2.70 | 2.30 | 46.0 |
| $BeJ_2$ | 1.51 | 1.45 | | 1.48 | 3.52 | 70.3 |

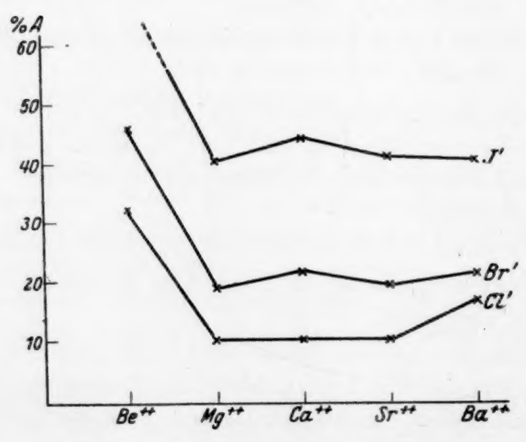



Fig. 1. Blutkohle „Merck"—$Me^{\cdot\cdot}Hal'_2$.

Berylliumsalze, da eine analoge abnorm hohe Adsorption vom Halogen auch an Lithiumsalzen beobachtet wurde[1]). Das ist wahrscheinlich

[1]) N. Schilow und M. Tschepelewetzki, loc. cit.

auf die grosse Neigung der $Li^{\cdot}$- bzw. $Be^{\cdot\cdot}$-Salze zur Hydrolyse zurückzuführen, welche Eigenschaft auch mit dem Bau dieser Ionen im Zusammenhang steht.

**B. Adsorptionsversuche mit Zuckerkohle, die Kohlensäure enthält.**

Für die folgenden Versuche diente die reinste Zuckerkohle, welche nach dem Verfahren von M. DUBININ[1]) aktiviert wurde. Solche Kohle adsorbiert die Alkalien nicht, und wenn man sie mit Leitfähigkeitswasser schüttelt, bleibt die Leitfähigkeit des Wassers fast unverändert. Vorversuche, die mit dem in Leitfähigkeitswasser gelösten Kaliumbromid angestellt wurden, zeigten, dass eine bestimmte Menge von $HCO_3'$ aus der Kohle verdrängt wird (siehe Tabelle 2).

Ein ziemlich hoher Gehalt der untersuchten Kohle an $CO_2$ steht wahrscheinlich in engster Beziehung mit der Art ihrer Aktivierung, welche bekanntlich in einer Oxydation an der Oberfläche besteht. Die Kohlensäure lässt sich nicht durch Erhitzung im gewöhnlichen Vakuum (1 bis 2 mm) entfernen.

Tabelle 2. Adsorption von $^1/_{40}$ norm. $KBr$ an Zuckerkohle, $CO_2$ enthaltend. 1 g Kohle. 25 cm³ Lösung. Versuchsdauer 1 Stunde.

| Adsorbiert | In der Lösung gefunden |
|---|---|
| | $OH'$ — 1·17 cm³ $^1/_{200}$ norm. (Phenolphthalein als Indicator) |
| | $HCO_3'$ 2·15 cm³ $^1/_{200}$ norm. (Methylorange als Indicator) |
| $Br'$ — **3·30 cm³ $^1/_{200}$ norm.** | Im ganzen **3·32 cm³ $^1/_{200}$ norm.** |

Eine der wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Kohle besteht darin, dass die Menge der adsorbierten Säure gleich der in die Lösung übergegangenen Menge von $OH' + HCO_3'$-Ionen ist. Diese strenge Äquivalenz bei der Ionenadsorption (jedenfalls mit den üblichen analytischen Methoden gemessen), zeigen alle Kohlensorten, die einen genügenden Reinheitsgrad besitzen[2]).

Es wurden mit dieser Kohle analoge Versuche unter ähnlichen Versuchsbedingungen angestellt, wie oben (Teil A) beschrieben wurde; jedoch wurde die Dauer des Versuchs bis auf 1 Stunde erhöht.

Aus der Tabelle 3 und Fig. 2 sind die Versuchsergebnisse ersichtlich.

---

[1]) M. DUBININ, Privatmitteilung. Siehe auch Z. physikal. Chem. **133**, 122. 1928 und ebenda im Druck. [2]) M. DUBININ, loc. cit.

Tabelle 3. Zuckerkohle $CO_2$-haltig. Adsorption der Anionen aus $^1/_{60}$ norm. Lösungen der Erdalkalihalogenide.

$C_0 = 5 \text{ cm}^3 \; ^1/_{60}$ norm.

| Salze | $C_1$ | | $C_2$ | $A = C_0 - C_2$ | Adsorbiert in Prozent |
|---|---|---|---|---|---|
| $MgCl_2$ | 4·30 | 4·30 | 4·30 | 0·70 | 13·2 |
| $CaCl_2$ | 4·42 | 4·42 | 4·42 | 0·58 | 11·6 |
| $SrCl_2$ | 4·42$_5$ | 4·40 | 4·41 | 0·59 | 11·8 |
| $BaCl_2$ | 4·17 | 4·13 | 4·15 | 0·85 | 17·0 |
| $MgBr_2$ | 4·16 | | 4·16 | 0·84 | 16·8 |
| $CaBr_2$ | 4·17 | 4·17 | 4·17 | 0·83 | 16·5 |
| $SrBr_2$ | 4·12 | 4·12 | 4·12 | 0·88 | 17·6 |
| $BaBr_2$ | 4·17$_5$ | 4·17$_7$ | 4·17$_5$ | 0·82$_5$ | 16·5 |
| $MgJ_2$ | 4·02$_5$ | 4·02$_5$ | 4·02$_5$ | 0·97$_5$ | 19·5 |
| $CaJ_2$ | 4·05 | 4·06 | 4·05$_5$ | 0·94$_5$ | 18·7 |
| $SrJ_2$ | 4·01 | 4·01$_7$ | 4·01$_5$ | 0·98$_5$ | 19·7 |
| $BaJ_2$ | 4·10 | 4·08 | 4·09 | 0·91 | 18·2 |

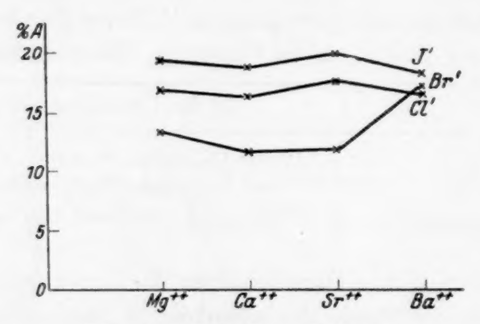



Fig. 2. Zuckerkohle—$Me^{\cdot\cdot}Hal'_2$.

Fig. 2 zeigt, dass bei einem höheren Reinheitsgrad der Kohle fast keine Änderung in der relativen Adsorbierbarkeit der Anionen eintritt.

Wie es früher beobachtet wurde (Fig. 1) ist auch hier der Einfluss von $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$-, $Sr^{\cdot\cdot}$- und $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen nicht sehr bedeutend. Nur $BaCl_2$ nimmt in der Fig. 2 eine eigentümliche Stellung ein, indem es dieselbe Erhöhung der Adsorption zeigt, die man früher an Blutkohle beobachten konnte. Im grossen und ganzen ist die Adsorption, wie es scheint, durch die Adsorbierbarkeit der Halogensäure geregelt; den Kationen kommt dabei im Vorgang gewissermassen nur eine untergeordnete Rolle zu.

### C. Einfluss der Kohlensäure auf die Adsorption der Erdalkalihalogenide.

Da die Kohlensäure mit den Hydroxyden der zweiten Gruppe unlösliche Carbonate bildet, durfte man wohl erwarten, sie könne einen Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht ausüben. Diese Komplikation des Vorgangs, die wir früher als störende betrachtet haben, ergab die Möglichkeit (wie weiter unten berichtet wird), die Ursache der molekularen Adsorption der Salze an hydrolytisch spaltenden Kohlen in speziellen Fällen zu erklären.

Um einen Überblick über die Komplikation zu gewinnen, welche die Kohlensäure auf den Adsorptionsvorgang ausübt, wurde eine Analyse aller am Gleichgewicht beteiligten Ionen vor und nach der Adsorption unternommen. Als Beispiele dienten $^1/_{60}$ norm. Lösungen von $BaBr_2$ und $MgBr_2$.

Die volumetrischen Bestimmungen wurden mittels einer Mikrobürette ausgeführt:

$OH'$ = durch Titration mit Phenolphthalein als Indicator,
$HCO_3'$ = „ „ „ Methylorange „ „
$Br'$ = „ „ „ nach VOLHARD,
$Ba^{\cdot\cdot}$ = wurde gewichtsanalytisch mittels einer Mikrowage bestimmt.
$Mg^{\cdot\cdot}$ = in derselben Weise.

In der Tabelle 4 sind die erhaltenen Resultate dargestellt, dabei sind die Versuchszahlen in Prozenten zur Anfangskonzentration umgerechnet.

Tabelle 4. Adsorption von $^1/_{60}$ norm. $BaBr_2$ und $MgBr_2$ an Kohle, $CO_2$ enthaltend. A. 1 g Kohle. 25 cm³ Lösung. Versuchsdauer 1 Std.

| − $MgBr_2$ | + | − $BaBr_2$ | + |
|---|---|---|---|
| Adsorbiert $Br'$ 9·7 %<br>In der Lösung gefunden $OH'$ und $HCO_3'$ 8·9 % | Adsorbiert $Mg^{\cdot\cdot}$ 1·3 bis 1·5 % | Adsorbiert $Br'$ 12·0 %<br>In der Lösung gefunden $OH'$ und $HCO_3'$ 0·4 % | Adsorbiert $Ba^{\cdot\cdot}$ etwa 14 % |
| Differenz 1·2 % | 1·4 % | Differenz 11·6 % | etwa 14 % |

Tabelle 4 (Fortsetzung).

B. 2 g Kohle. 25 cm³ Lösung. Versuchsdauer 1 Std.

| — $MgBr_2$ | + | — $BaBr_2$ | + |
|---|---|---|---|
| Adsorbiert $Br'$ 16·8 % <br> In der Lösung gefunden $OH'$ und $HCO_3'$ 15·7 % | Adsorbiert $Mg^{\cdot\cdot}$ etwa 2 % | Adsorbiert $Br'$ 16·5 % <br> In der Lösung gefunden $OH'$ und $HCO_3'$ 0·8 % | Adsorbiert $Ba^{\cdot\cdot}$ etwa 18 % |
| Differenz 1·1 % | etwa 2 % | Differenz 15·7 % | etwa 18 % |

C. 4 g Kohle. 25 cm³ Lösung. Versuchsdauer 1 Std.

| — $MgBr_2$ | + | — $BaBr_2$ | + |
|---|---|---|---|
| Adsorbiert $Br'$ 32·0 % <br> In der Lösung gefunden $OH'$ und $HCO_3'$ 29·0 % | Adsorbiert $Mg^{\cdot\cdot}$ etwa 3·5 % | Adsorbiert $Br'$ 29·7 % <br> In der Lösung gefunden $OH'$ und $HCO_3'$ 1·5 % | Adsorbiert $Ba^{\cdot\cdot}$ etwa 30 % |
| Differenz 3·0 % | etwa 3·5 % | Differenz 28·2 % | etwa 30 % |

Aus den Versuchsergebnissen ist leicht zu ersehen, dass die $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen, und in viel höherem Masse, $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen, durch die Kohle adsorbiert werden. Man bemerkt dabei einen Unterschied in der Art der Adsorption beider Salze: indem die Adsorption des Magnesiumsalzes fast ausschliesslich hydrolytisch verläuft ($Mg^{\cdot\cdot}$-Ion bleibt fast völlig in der Lösung), werden die Bariumionen in ganz beträchtlichem Masse mit dem Anion mitgerissen.

Eine eingehende Untersuchung aller Erdalkalibromide führte durchweg zum Schluss, dass die Adsorption der Kationen ungefähr der Differenz zwischen dem adsorbierten Anteil des Halogenions und der in der Lösung gefundenen Menge von $OH'$- und $HCO_3'$-Ionen entspricht (siehe Tabelle 4):

$$[Me^{++} \text{ ads.}] = [Br' \text{ ads.}] - [OH' + HCO_3' \text{ frei}].$$

Diese Tatsache lässt vermuten, dass, ausser einer gewöhnlichen hydrolytischen Adsorption, in diesem Falle eine sekundäre Reaktion mit $CO_2$ stattfindet und eine Abscheidung des Carbonats in Poren des Adsorbens zur Folge hat.

Wenn es der Fall ist, so dürfen wir auch einen Parallelismus zwischen dem Gehalt der Versuchslösungen an $OH'$ und $HCO_3'$ und der Löslichkeit der entsprechenden Erdalkalicarbonate erwarten. Die in der Tabelle 5 dargestellten Zahlen bestätigen es wohl deutlich.

Tabelle 5. **Löslichkeit der Erdalkalicarbonate im Vergleich mit dem Gehalt an $OH' + HCO_3'$ nach dem Adsorptionsversuch.**

| | $Mg^{++}$ | $Ca^{++}$ | $Sr^{++}$ | $Ba^{++}$ |
|---|---|---|---|---|
| Löslichkeit des Erdalkalicarbonats (18 bis 25° C) . . . . . . . . . . . . . . . . . . | $52 \cdot 10^{-5}$ | $6.9 \cdot 10^{-5}$ | $1.0 \cdot 10^{-5}$ | $8.0 \cdot 10^{-5}$ |
| Gehalt der Lösung an $OH' + HCO_3'$-Ionen, nach der Adsorption von Bromiden in cm³ $^1/_{200}$ norm. . . . . . . . . . . . . . | 2·61 | 0·27 | Spuren | 0·09 |
| Gehalt der Lösung an $OH' + HCO_3'$-Ionen, nach der Adsorption von Jodiden . . . | 2·70 | 0·44 | 0·20 | 0·40 |

Bemerkenswert ist es auch, dass die Endkonzentration der $OH' + HCO_3'$-Ionen fast unabhängig vom Anion des angewandten Salzes ist, wie es aus den angestellten Versuchen folgt (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6. **Einfluss des Anions auf den Gehalt von $OH'$ und $HCO_3'$ nach dem Adsorptionsversuch.**

| $^1/_{60}$ norm. Lösungen von | $MgCl_2$ | $MgBr_2$ | $MgJ_2$ | $BaCl_2$ | $BaBr_2$ | $BaJ_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $OH' + HCO_3'$ nach der Adsorption in 5 cm³ der Lösung gefunden (cm³ $^1/_{200}$ norm.) | 2·40 | 2·61 | 2·70 | 0·10 | 0·09 | 0·10 |
| $OH'$ nach der Adsorption in 5 cm³ der Lösung gefunden (cm³ $^1/_{200}$ norm.) . . . | 0·78 | 1·07 | 1·0 | | | |

Es ist höchstwahrscheinlich, dass in solchen kleinen Konzentrationen die Löslichkeitsbeeinflussung der Erdalkalihalogenide[1]) sich noch nicht merklich äussert.

Wir stellten uns endlich die Aufgabe, auch einen solchen Adsorbenten zu gewinnen, welcher kein $CO_2$ enthält, um dadurch die störende Wirkung der Kohlensäure zu eliminieren. Dazu diente als Ausgangsmaterial die Kohle, welche wir zu den oben beschriebenen Versuchen verwendet haben. Die Entfernung des $CO_2$ geschah durch mehrmaliges Erhitzen im Vakuum und ein nachfolgendes Abkühlen im Wasserstoffstrom[2]). Leider konnte eine völlige Befreiung von

[1]) Darüber siehe J. Mellor, Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Vol. 4, p. 359. Longman-Green 1923. [2]) N. Schilow und K. Tschmutow, Z. physikal. Chem. **133**, 188. 1928.

haftendem $CO_2$ aus technischen Gründen nicht erreicht werden, doch halten wir es für möglich, die Ergebnisse hier anzuführen.

Wie aus der Tabelle 7 ersichtlich ist, ändert sich das Gleichgewicht in der Lösung insofern, dass der relative Gehalt an $OH'$ steigt, dagegen an $HCO_3'$ sinkt.

Tabelle 7. Einfluss der Entfernung von Kohlensäure auf die hydrolytische Adsorption. $^1/_{60}$ norm. $BaBr_2$. 1 g Kohle. 25 cm³ Lösung. Versuchsdauer 1 Stunde.

| | Stammkohle | Kohle, 4 mal mit $H_2$ bearbeitet |
|---|---|---|
| $OH'$, cm³ $^1/_{200}$ norm. | 0·10 | 0·21 |
| $HCO_3'$, cm³ $^1/_{200}$ norm. | 0·20 | 0·17 |
| $\frac{[OH']}{[HCO_3']}$ | 0·5 | 1·2 |

Auf Grund der vorgeführten Versuche stellt sich folgendes Schema des Adsorptionsvorgangs als höchstwahrscheinlich dar:

1. Aus den Lösungen der Erdalkalihalogenide (wie das auch bei den Alkalisalzen der Fall ist) wird die freie Halogensäure vorzugsweise adsorbiert[1]), indem eine äquivalente Menge des Hydroxyds[2]) frei wird.

2. Das dabei gebildete Hydroxyd reagiert mit der Kohlensäure des Adsorbenten, etwa nach der Gleichung:

$$Me(OH)_2 + CO_2 \rightarrow MeCO_3 + H_2O.$$

Das Carbonat scheidet sich teilweise in den Capillaren oder an der Oberfläche des Adsorbenten ab.

---

[1]) Das Schema lässt unberücksichtigt die Frage über den Mechanismus der „bevorzugten" Säureadsorption, darüber siehe N. Schilow und K. Tschmutow, loc. cit., sowie die früher erschienenen Abhandlungen. Um ein Missverständnis zu vermeiden, sei hier erlaubt, die da benutzten Begriffe genauer zu definieren. Seiner Zeit haben H. Kruyt und nachher H. Schilow mit seinen Mitarbeitern den gesamten Adsorptionsvorgang in zwei Stadien experimentell und theoretisch zu zerlegen versucht: a) primäre Ionenadsorption, d. h. eine Aufnahme der Ionen vom Zeichen des Adsorbenten (meistens Anionen), welche die typische Ladung des Adsorbenten verursacht und vermehrt, sowie auch die hydrolytische Spaltung in der Lösung hervorruft; b) Auswahladsorption des zweiten Ions (meistens Kations), die zur molekularen Adsorption führt und die primäre Ladung vermindert. In beiden Stadien können $H^{\cdot}$- bzw. $OH'$-Ionen des Wassers mitwirken, sowie ein Ionenaustausch und sonstige rein chemische Reaktionen eintreten. [2]) Bzw. basischen Salzes.

### D. Über die Deutung der molekularen Adsorption einiger Salze an hochaktiven Kohlen.

Die Adsorption des Kations eines Salzes kann durch verschiedene sekundäre Reaktionen verursacht werden.

Ausser der erwähnten Wirkung von Kohlensäure kann z. B. eine Reduktion des Salzes bis zum Metall im Laufe des Adsorptionsvorgangs stattfinden[1]). Andererseits kann man Fälle vermuten, wo das Salz nicht hydrolytisch adsorbiert wird und als Salzmolekül zur Adsorption gelangt[2]).

Endlich, und dies geschieht wahrscheinlich am häufigsten, kann die aus dem Salz hydrolytisch adsorbierte Säure sekundär zur Bildung der unlöslichen basischen Salze führen[3]).

Dieser Fall, der dem oben (Abschnitt C) beschriebenen gewissermassen analog ist, können wir uns in der Weise vorstellen, dass eine primäre molekulare Adsorption der freien Säure stattfindet und erst nachher die dadurch gebildeten unlöslichen Hydroxyde bzw. basischen Salze auf dem Adsorbens sich abscheiden. Das Bild der Erscheinung im ganzen gibt den Eindruck auch einer molekularen Adsorption, doch ist es wahrscheinlich in diesem Falle nur summarisch richtig, da die Adsorption der Kationen hier nicht primär, sondern vielmehr als Folge der hydrolytischen Säureadsorption verläuft.

### Zusammenfassung.

1. Es wurde die Adsorption der Anionen an $^1/_{60}$ norm. Lösungen der Erdalkalihalogenide untersucht.

Als Adsorbens dienten: a) Blutkohle Merck und b) Zuckerkohle, Kohlensäure enthaltend, die zur hydrolytischen Adsorption fähig ist.

An beiden Kohlesorten lassen sich die Anionen nach ihrer Adsorbierbarkeit folgendermassen einreihen:

$$J' > Br' > Cl'.$$

Der Einfluss der Kationen ist meist gering, doch einer gewissen Gesetzmässigkeit unterworfen.

Bei den Berylliumsalzen ist eine relativ sehr erhöhte Adsorption des Anions bemerkenswert.

---

[1]) O. Ruff und Thomas, zitiert nach Chem. Ztrblt. **1926**, I, 338. [2]) $CuCl_2$, nach den Versuchen von N. Schilow und K. Tschmutow, loc. cit. [3]) D. Talmud, Kolloid-Ztschr. **43**, 386. 1927. Versuche mit $Al_2(SO_4)_3$.

2. An zwei Beispielen (Magnesiumbromid und Bariumbromid) wurde die Konzentration aller am Adsorptionsgleichgewicht beteiligten Ionen gemessen. Aus den Versuchsergebnissen folgt, dass die (an der untersuchten Zuckerkohle beobachtete) Adsorption von Kationen nicht primär verläuft, sondern durch einen sekundären Vorgang, d. h. durch Bildung der unlöslichen Erdalkalicarbonate hervorgerufen wird.

3. Der Vergleich unserer Versuche mit denen anderer Forscher lässt vermuten, dass die molekulare Adsorption von einigen Salzen kompliziert verlaufen kann, indem zuerst die Säure adsorbiert wird und erst nachher die unlöslichen basischen Salze bzw. Hydroxyde an der Kohle sich abscheiden.

---

Die vorliegende Arbeit ist im Laboratorium für anorganische Chemie des Moskauer Instituts für Volkswirtschaft ausgeführt worden. Ich halte es für eine angenehme Pflicht, meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. N. Schilow für sein freundliches Interesse auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Moskau, Institut für Volkswirtschaft.
Juni 1928.

---

# Die Untersuchung auf physikalische Reinheit mittels Pulverröntgenogramme.

Von

N. H. Kolkmeijer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 5. 28.)

In der Frage ob Mercurioxyd in zwei Modifikationen, einer roten und einer gelben, zu existieren vermag, gehen die Meinungen auseinander. ERNST COHEN[1]) zog aus der Tatsache, dass die Kette *Hg* (*HgO* rot) *KOH* (*HgO* gelb) *Hg* eine Potentialdifferenz aufweist, den Schluss, dass man zwei verschiedenen allotropen Modifikationen des *HgO* gegenübersteht. Dagegen schreiben Wi. OSTWALD[2]) und auch SCHICK[3]) den Farbenunterschied auf Rechnung der Korngrösse; sie ziehen diesen Schluss aus ihren Versuchen über die Lösungsgeschwindigkeit und Löslichkeit der beiden Oxyde.

LEVI[4]) hat nun vor kurzem versucht diese Frage zu lösen, indem er von beiden Oxyden mittels der Pulvermethode Röntgenogramme darstellte. Aus dem Vergleich der beiden Aufnahmen zieht er den Schluss, dass die kristallographische Identität der beiden Formen des *HgO* unzweifelbar ist. Ohne nun in dieser Frage Partei zu nehmen, glaube ich darauf hinweisen zu müssen, dass die betreffenden LEVIschen Versuche ihn noch nicht zu jenem Schlusse berechtigen. Wenn nämlich für die beiden von LEVI untersuchten Formen noch nicht feststeht, dass dieselben für 100 % aus je einer Modifikation bestehen — und in seiner Mitteilung findet sich nichts, woraus sich ergibt, dass er sich davon überzeugt hat — so ist es sehr gut möglich, dass z. B. die gelbe Farbe von einer Beimischung eines gewissen Prozentsatzes der gelben Modifikation zur roten hervorgerufen wurde. Und falls dieser Prozentsatz nicht genügend ist, fehlen die Linien der Beimischung nach normaler Belichtungszeit (die LEVI, wie die Reproduk-

---

[1]) ERNST COHEN, Z. physikal. Chem. **34**, 69. 1900. [2]) Wi. OSTWALD, Z. physikal. Chem. **17**, 183. 1895. **18**, 159. 1895. **34**, 495. 1900. [3]) SCHICK, Z. physikal. Chem. **42**, 155. 1903. Vgl. auch GAY-LUSSAC, C. r. **16**, 309. 1843 G. FUSEYA, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 368. 1920. R. VARET, C. r. **120**, 622. 1895. Bull. Soc. chim. (3) **13**, 677. 1895. HULETT, Z. physikal. Chem. **37**, 400. 1901. [4]) LEVI, Gazz. chim. Ital. **54**, 709. 1924. Vgl. auch R. FRICKE, Z. anorgan. u. allgemein. Chem. **166**, 244. 1927.

tion seiner Bilder ergibt, nicht überschritten hat) in dem Röntgenogramm.

Zur Erläuterung des soeben Gesagten möchte ich darauf hinweisen, dass COHEN mehrmals betont hat, dass man bei der Bestimmung physikalischer Konstanten fester Stoffe nicht weiss, ob man ein Objekt in Händen hat, das für 100 % aus einer einzigen Modifikation besteht, das somit „physikalisch rein" ist. Ist die benutzte Substanz eine bei der betreffenden Versuchstemperatur und bei dem Drucke des Versuchs labile Modifikation, so hält es schwer, zu erreichen, dass dann nicht wenigstens einige Prozente der stabilen Modifikation vorhanden sind. Besteht das Präparat dagegen aus der stabilen Modifikation, so ist es noch sehr wohl möglich, dass es einige Prozente der labilen Form enthält. Und in beiden Fällen kann die Umwandlung der labilen in die stabile Modifikation sehr langsam verlaufen. Es könnte somit jede der beiden Formen des *HgO* ein Gemisch einer gelben und einer roten Form darstellen; handelt es sich darum genaue Messungen an solchen Stoffen auszuführen, so ist es notwendig, deren physikalische Reinheit zuvor festzustellen. Wie sich dies mit Hilfe von Röntgenstrahlen lässt erreichen, soll sogleich gezeigt werden.

Schon die Beobachtungen ANDREWS[1]) haben ergeben, dass bei einem Gemisch von zwei Modifikationen auf dem normalen Pulverphotogramm die Gegenwart einer derselben gar nicht zutage zu treten braucht. Dies ist der Fall wenn der Prozentsatz dieser letzteren ein geringer ist. Selbst grössere Mengen einer zweiten Substanz können vorhanden sein, ohne dass deren Gegenwart sich in dem Bilde zeigt. So gaben selbst 20 % *Ni* in einer *Ni-Fe*-Legierung keine Linien in dem betreffenden Diagramm. Um nun festzustellen, ob derartige grössere Mengen sich nicht kundgeben, falls es sich um zwei Modifikationen desselben Stoffes handelt, habe ich der Aufforderung von Herrn Prof. COHEN folgend, Aufnahmen gemacht von Gemischen von weissem und grauem Zinn, welche 90 und 10, bzw. 80 und 20 % weisses und graues Zinn enthalten. In Volumprozent waren in diesen Gemischen bzw. 12 und 24 % grauen Zinns zugegen. Es bot sich uns nämlich zufälligerweise die Gelegenheit dafür, physikalisch reine Präparate zu benutzen, die von DOUWES DEKKER für seine Versuche dargestellt waren. Dass die Präparate tatsächlich physikalisch rein waren, liess sich auch mittelst Röntgenphotogrammen nachweisen.

[1]) ANDREWS, Physical Review (2) **17**, 261. 1921.

Denn, selbst wenn ein Präparat einige Prozente an Verunreinigungen enthält, erscheinen auf dem Bilde nur die Linien der Hauptmasse und zwar in derselben Weise als ob das Präparat 100 %ig gewesen wäre. Ist es nunmehr möglich aus dem Bilde die Struktur der Substanz abzuleiten, so lässt sich damit gleichzeitig die Dichte der physikalisch reinen Modifikationen aus Messungen an einem unreinen Präparate ermitteln. Bestimmt man jene Dichte gleichfalls auf pyknometrischem Wege und stimmt dieselbe überein mit der auf röntgenographischem Wege ermittelten, so ist man sicher[1]) einem physikalisch reinen Präparat gegenüberzustehen.

Bei den von Douwes Dekker dargestellten Präparaten waren die pyknometrisch und röntgenographisch ermittelten Dichten des grauen Zinns 5·765 bzw. 5·764; die des weissen 7·285 bzw. 7·29.

Unsere Fig. 1 bringt Reproduktionen einer Aufnahme von 100 prozentigem grauen Zinn, 80 % weissen mit 20 % grauem, 90 % weissem mit 10 % grauem und 100 %igem weissen Zinn[2]).

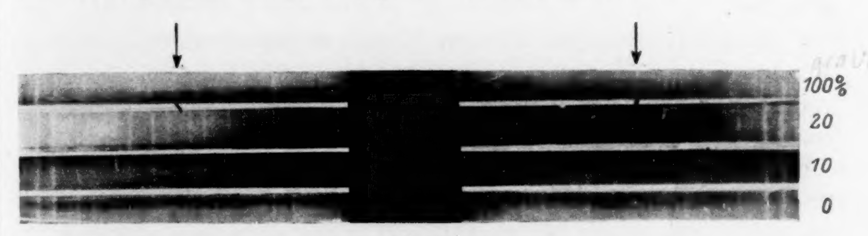



Fig. 1.

In dem Bilde für 20 % graues Zinn sieht man (durch einen Pfeil angedeutet) sehr deutlich die stärkste Linie des grauen Zinns. In dem des 10 %igen grauen Zinns sieht man in dem Originalbilde auch noch eine Andeutung jener Linie; sie ist indes so schwach, dass man dieselbe gewiss nicht bemerkt haben würde, wenn die Zusammensetzung des Präparates nicht bekannt gewesen wäre. Hieraus ergibt sich, dass selbst eine Verunreinigung mit 10 % einer anderen Modifikation bei den Levischen Versuchen wohl einmal unbeobachtet geblieben sein könnte. Ausserdem ist es sehr auffallend, dass in der von Levi mitgeteilten Tabelle einige ziemlich starke Linien (21 und 41) bei der

[1]) Falls der Unterschied zwischen den Dichten der beiden Modifikationen ein nicht zu geringer ist. Vgl. A. L. Th. Moesveld, Chem. Weekbl. 24, 485. 1927.
[2]) Während der Aufnahme war die Temperatur stets etwa 18° C. Die Umwandlungstemperatur des Vorgangs graues Zinn $\rightleftarrows$ weisses Zinn ist 13° C.

gelben Substanz genannt werden, die bei der roten nicht gefunden wurden. Zwar gibt Levi eine Erklärung dafür, doch erscheint mir seine Beweisführung nicht besonders überzeugend. Betreffs dieser Tatsache liegt eine auffallende Übereinstimmung mit unserer obigen Figur vor.

Inzwischen möchte ich bemerken, dass man durch eine zehnfache Belichtungszeit — wobei von der Absorption der Strahlen in dem Präparate abgesehen wird — die Linien der 10 Volumprozent Beimischung eben so gut sehen müsste wie bei normaler Expositionszeit die von 100 % beigemischter Substanz. Nur könnte es geschehen, dass bei der langen Belichtungszeit die Linien der 90 % der Hauptmasse so stark überexponiert würden, dass die Linien der Verunreinigung infolgedessen unsichtbar würden.

Dennoch dürfte es nicht unmöglich sein in der angedeuteten Art und Weise manchmal kleinen Mengen einer neuen Modifikation auf die Spur zu kommen. Wir hoffen nach dieser Richtung Versuche anzustellen.

Auch beabsichtigen wir das Verfahren für solche quantitative Analysen brauchbar zu machen, bei denen die Komponenten eine verschiedene chemische Zusammensetzung aufweisen[1]). Qualitativ wurde nach dieser Richtung schon manches erreicht[2]).

Handelt es sich um Fälle, in denen die Dichten von zwei Modifikationen nur eine geringe Differenz aufweisen, so dass andere Verfahren zum Nachweis von Modifikationen uns im Stich lassen (Dilatometer), dann kann das oben erörtete röntgenometrische Verfahren von grosser Bedeutung sein. Dabei ist indes nicht zu übersehen, dass die Strahlung als solche als Katalysator wirken könnte, so dass die Umwandlung der labilen in die stabile Modifikation beschleunigt würde. Die Chance, dass dies stattfindet scheint indes nicht gross und dürfte sich ausserdem reduzieren lassen durch Verwendung vieler sehr verschiedener Wellenlängen.

---

[1]) Z. B. L. Vegard, bei Mischkristallen. [2]) So gelang es Hull unter anderem aus den Photogrammen festzustellen, ob das untersuchte Pulver ein Gemisch von *NaCl* und *KF* bzw. ein solches von *NaF* und *KCl* war.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Oktober 1927.

# Der Zerfall von Stickstoffpentoxyd. I.

## Die monomolekulare Reaktion und ihr Aufhören bei kleinen Drucken.

Von

**Gerhard Sprenger.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 7. 28.)

### Einleitung.

Die Untersuchungen über die Geschwindigkeit monomolekularer Reaktionen haben, ausgehend von den Arbeiten Hinchelwoods, den Beweis erbracht, dass nach erster Ordnung verlaufende Reaktionen mit fallendem Druck in bimolekulare übergehen können. Die an diese Arbeiten und an eine Untersuchung von Rice und Ramsperger[1]) über den Zerfall von Azomethan sich knüpfende Theorie von Rice und Ramsperger[2]) und von L. St. Cassel[3]) vermag die experimentellen Befunde am Zerfall von Propionaldehyd[4]), von Diäthyl[5])- und Dimethyläther[6]) und von Azomethan befriedigend zu erklären.

Nach dieser Theorie existieren monomolekulare Reaktionen nur bei verhältnismässig höheren Drucken, bei denen der Aktivierungsvorgang sehr viel häufiger als der Zerfall der aktivierten Molekeln statt hat. Bei sich vermindernden Drucken wird die Häufigkeit des Zerfalls der aktivierten Molekeln als Funktion der freien Zeit zwischen Stössen grösser und schliesslich gleich der kleiner werdenden Häufigkeit der Aktivierungsvorgänge durch Stoss. Im Grenzfalle, wo alle aktivierten Molekeln zerfallen, wird der vorher monomolekular verlaufende Zerfall die Ordnung des Aktivierungsvorganges annehmen und also bimolekular werden.

Der Anwendbarkeit dieser Theorie setzen sich schon Schwierigkeiten beim Zerfall des Azoisopropans[7]) entgegen, der bis hinunter zu Drucken von 0·025 mm *Hg* monomolekular zerfällt. Immerhin aber kann der Übergang zur zweiten Ordnung bei diesem Vorgange

---

[1]) Rice und Ramsperger, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 912, 1495. 1927. [2]) Rice und Ramsperger, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1617. 1927. **50**, 617. 1928. [3]) L. St. Cassel, J. physic. Chem. **32**, 225. 1928. J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1344. 1928. [4]) Hinchelwood und Hutchison, Proc. Royal Soc., London A **111**, 245. 1926. [5]) Hinchelwood, Proc. Royal Soc., London A **114**, 84. 1927. [6]) Hinchelwood und Askey, Proc. Royal Soc., London A, **115**, 215. 1927. [7]) Ramsperger, Proc. Nat. Acad. Sciences, Washington, **13**, 626. 1927.

schon bei nicht wesentlich kleineren Drucken als den untersuchten eintreten, wobei dann unter Annahme einer grossen Zahl von Freiheitsgraden für die komplizierte Azoisopropanmolekel dieses Verhalten noch verständlich wäre.

Ganz sicher ist jedoch, dass die Darlegungen von RICE und RAMSPERGER und von CASSEL nicht ausreichend sind beim Zerfall von Stickpentoxyd, des am eingehendsten untersuchten Geschwindigkeitsvorganges erster Ordnung. Von grossen Konzentrationen in Lösungsmitteln an, bei mehreren 100 mm *Hg* bis hinunter zu Partialdrucken von einigen $^1/_{1000}$ mm *Hg* ist dieser Zerfall von DANIELS und seinen Schülern, bei sehr kleinen Drucken bis zu 0·003 mm *Hg* von HIRST und RIDEAL[1]) einerseits und von HIBBEN[2]) andererseits untersucht worden, ohne dass ein Übergang der Zerfallsgeschwindigkeit von erster in zweite Ordnung festzustellen war. Bei Annahme einer plausiblen Anzahl von Freiheitsgraden für die Stickpentoxydmolekel müsste schon bei Drucken von etwa 10 mm *Hg* der von der Theorie geforderte Übergang vor sich gehen. Ohne weitere Annahmen über den Zerfallsmechanismus in diesem Falle ist also nach der obigen Theorie der Stickpentoxydzerfall nicht erklärbar.

Ein Ausweg aus dieser Schwierigkeit wurde von CHRISTIANSEN und KRAMERS[3]) durch Annahme eines Kettenmechanismus vorgeschlagen. Untersuchungen in dieser Hinsicht, bei denen das Stickpentoxyd durch langsame Oxydation von Stickdioxyd mit dem gerade hierzu notwendigen Ozon erhalten wurde, scheinen für einen Kettenmechanismus zu sprechen. Diese von DANIELS, WULF und KARRER[4]) ausgeführten Versuche ergaben nämlich eine beträchtliche Verzögerung der Anfangszerfallsgeschwindigkeit des Stickpentoxyds. Untersuchungen von TOLMAN und WHITE[5]) und von HIRST[6]) scheinen aber die Versuchsergebnisse von DANIELS, WULF und KARRER zu widerlegen.

Gegenstand der im folgenden darzulegenden Untersuchungen wird:

1. die Primärreaktion beim Zerfall von Stickpentoxyd,
2. der Zerfall von Stickpentoxyd bei kleinen Drucken sein.

---

1) HIRST und RIDEAL, Proc. Royal Soc., London A **109**, 526. 1925. 2) HIBBEN, Proc. Nat. Acad. Sciences, Washington, August 1927. J. Amer. Chem. Soc. **50**, 940. 1928. 3) CHRISTIANSEN und KRAMERS, Z. physikal. Chem. **104**, 451. 1923. 4) DANIELS, WULF und KARRER, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2402. 1922. 5) TOLMAN und WHITE, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 1602. 1925. 6) HIRST, J. Chem. Soc. **127**, 657. 1925.

Der 1. Teil behandelt die Einwirkung von Stickmonoxyd bzw. Sticktrioxyd auf Stickpentoxyd, aus der sich Folgerungen in bezug auf den Reaktionsmechanismus des Stickpentoxydzerfalls ziehen lassen.

Weiterhin werden die Ergebnisse von Untersuchungen über die Zerfallsgeschwindigkeit des Stickpentoxyds bei kleinen Drucken dargelegt. Die Ergebnisse sind abweichend sowohl von denen HIBBENS (loc. cit.) als auch von denen HIRST und RIDEALS (loc. cit.). Auf die Arbeit letzterer wird zurückzukommen sein, da die hier beschriebenen Versuche neues Licht auf ihre Ergebnisse zu werfen geeignet sind.

### 1. Die Primärreaktion beim Zerfall von Stickstoffpentoxyd.

Der Zerfall von Stickpentoxyd verläuft nach der Bruttogleichung:

$$2N_2O_5 = O_2 + 4NO_2 \leftrightarrows 2N_2O_4, \qquad \text{(I)}$$

die den Primärvorgang, der ja monomolekular ist, nicht angeben kann. Muss doch der Primärvorgang Reaktionsprodukte liefern, die aus einer Molekel stammen. Die nächstliegende Möglichkeit für den Zerfall wäre:

$$N_2O_5 = O_2 + N_2O_3. \qquad \text{(II)}$$

Hierbei könnte nach:

$$N_2O_3 = NO + NO_2 \qquad \text{(III)}$$

das Trioxyd in Monoxyd und Dioxyd zerfallen und endlich nach:

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \leftrightarrows N_2O_4 \qquad \text{(IV)}$$

das Monoxyd mit Sauerstoff weiter unter Bildung von Dioxyd bzw. Tetroxyd regieren, wodurch der Bruttovorgang verständlich wäre.

Auf diese Weise suchte BODENSTEIN[1]) die Reaktion zu deuten, wobei er eine Bestätigung in den Versuchen von DANIELS und JOHNSTON[2]) sah, bei denen die monomolekulare Konstante, mit der Druckzunahme nach (I) berechnet, bei kleinen Pentoxyddrucken zu gross erschien. Es hätte die Reaktion (IV) nur langsam verlaufen müssen; durch ihren Ausfall wäre die Druckzunahme und damit die aus ihnen abgeleiteten Konstanten zu hoch erschienen. Die Berechnung jener Versuche ergab grössenmässige Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Aber die Versuche von DANIELS und JOHNSTON mit der abweichenden Geschwindigkeit müssen auf Versuchsfehler zurückgeführt

---

[1]) BODENSTEIN, Z. physikal. Chem. **104**, 51. 1923. [2]) DANIELS und JOHNSTON, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 53. 1921.

werden; denn heute ist bekannt, dass bis hinunter zu viel kleineren Drucken die Konstante unverändert bleibt.

Man kann nun unter Beibehaltung der obigen Annahme über den Primärvorgang sich vorstellen, dass das Trioxyd entweder direkt oder nach Zerfall in Monoxyd und Dioxyd mit dem Pentoxyd praktisch momentan reagiert:

$$N_2O_5 = O_2 + N_2O_3$$

$$N_2O_3 + N_2O_5 = 4NO_2 \leftrightarrows 2N_2O_4$$

oder $$N_2O_3 = NO + NO_2$$

und $$NO + N_2O_5 = 3NO_2 \leftrightarrows 1^1/_2 N_2O_4.$$

Ob eine dieser Annahmen richtig ist, lässt sich prüfen durch Zusammenbringen von Pentoxyd mit einem etwa hälftigen Gemisch von Monoxyd und Dioxyd, von dem bekannt ist, dass es in sehr schnell sich einstellendem Gleichgewichte mit wenig Trioxyd steht. Das Eintreten einer praktisch momentan verlaufenden Reaktion wird dann für eine der obigen Möglichkeiten sprechen, freilich ohne zwischen ihnen zu entscheiden, da ja Monoxyd und Trioxyd so nicht einzeln angewendet werden können.

Die Versuche in diesem Sinne sind im Sommer 1926 ausgeführt worden. Inzwischen haben Daniels und Busse[1]) analoge Messungen mitgeteilt, deren Ergebnisse mit unseren Beobachtungen übereinstimmen. Trotzdem mag über diese berichtet werden, da für diese interessante Reaktion auch Bestätigungen anderweit gemachter Beobachtungen wertvoll sind.

### a) Ausführung der Versuche.

Die Einwirkung von Sticktrioxyd bzw. Stickoxyd auf Stickpentoxyd geht nur unter geringer Druckänderung vor sich. Der Verlauf der Reaktion wurde deshalb mittels eines Spektrophotometers verfolgt, das die erhebliche Verstärkung der braunen Farbe infolge Zunahme der Dioxydkonzentration zu messen gestattete. Die Versuchsanordnung war folgende: Das Reaktionsgefäss *R* war eine Kugel von 60 mm Durchmesser (Fig. 1, Skizze I) mit einem Capillaransatz, in den seitlich ein zweiter Ansatz *A* zur Füllung der Kugel mit Trioxyd bzw. Monoxyd + Dioxyd mündete. Die Capillare selbst lief aus in ein Zerschlagsventil *ZV*, an welchem wiederum ein Behälter *D* zur Einführung von Pentoxyd angeschmolzen war.

[1]) Daniels und Busse, J. Amer. Chem. Soc. 49, 113. 1927.

Monoxyd wurde aus einer Lösung von Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure durch Eintropfen von Quecksilber dargestellt. Trioxyd wurde aus ihm durch partielle Oxydation mit Sauerstoff hergestellt, der durch Elektrolyse von Kalilauge gewonnen wurde. Pentoxyd konnte nach dem Verfahren von Daniels und Bright[1]) dargestellt und mit Ozon dioxydfrei erlangt werden.

Die Füllapparatur ist in Fig. 1, Skizze II dargestellt. Monoxyd wurde im Gasentwickler (*GE*) dargestellt und dann über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Sauerstoff wurde nach der elektrolytischen Entwicklung zur Befreiung von Wasserstoff über erhitzten Palladium-

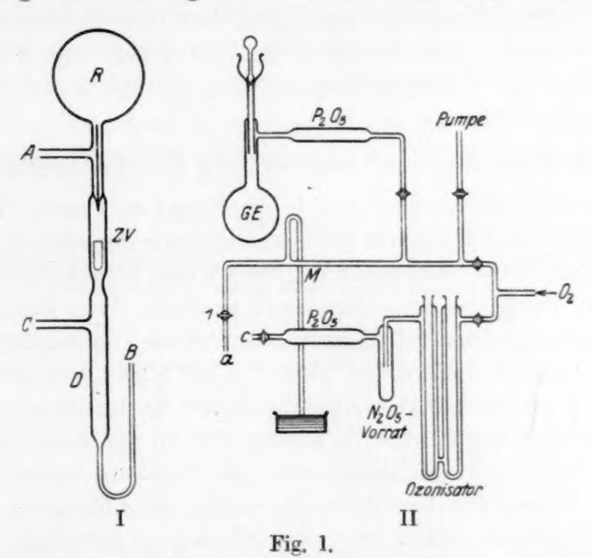



Fig. 1.

asbest geleitet und danach zur Trocknung über konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd geleitet. Zur Füllung der Kugel mit Trioxyd bzw. Monoxyd + Dioxyd wurde Ansatz *A* an *a* geschmolzen, die Kugel mittels einer Volmerpumpe evakuiert und dann Sauerstoff bis zu einem Drucke von etwa 50 mm *Hg* in sie eingeleitet. Nach Schliessen von Hahn 1 wurde der in den Rohrleitungen enthaltene Sauerstoff wieder fortgepumpt und Monoxyd bis zu einem Drucke von etwa 150 mm *Hg* in die Kugel geführt. Nach ungefähr einer halben Stunde wurde der Enddruck am Manometer *M*. abgelesen, der sich nach Verbrauch des Sauerstoffes zur Dioxydbildung einge-

[1]) Daniels und Bright, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 1132. 1921.

stellt hatte. Das resultierende Gasgemisch entsprach dann ungefähr der Zusammensetzung:

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$\tfrac{1}{2}\,N_2O_4$$

Hierauf wurde bei *a* abgeschmolzen und nun *c* an *C* und *a* an *B* gesetzt und Ozon über den Pentoxydvorrat geleitet. Das mit Pentoxyddampf gesättigte Ozon-Sauerstoffgemisch wurde über Phosphorpentoxyd durch den Stickpentoxydbehälter *D* geleitet und hier durch Kühlung mit einem Kohlensäure-Acetongemisch das Pentoxyd ausgefroren. Überschüssiger Sauerstoff und Ozon wurden durch die Pumpleitung *a* entfernt. Nach Ansammlung einer genügenden Menge Pentoxyd wurde bei *c* abgeschmolzen, durch *a* evakuiert und dann auch hier abgeschmolzen.

### b) Messung und Auswertung der Versuche.

Nach dem Abschmelzen wurde die Kugel an einem Photometer nach SCHMIDT und HAENSCH [HILDEBRANDsche Anordnung[1])] photometriert, nachdem vorher schon die leere Kugel photometriert worden war. Dann wurde das Zerschlageventil geöffnet. Vom Pentoxyd, das bei Zimmertemperatur (20° C) einen Dampfdruck von ungefähr 250 mm *Hg* besitzt, konnte dann soviel Dampf in die Kugel gelangen, als sein Dampfdruck mehr beträgt als der Fülldruck in der Kugel; denn der Sättigungsdruck des Pentoxyds konnte sich in der Kugel wegen der geringen Diffusionsmöglichkeit durch die Capillare nicht einstellen. Nach dem Öffnen des Ventils wurde wieder photometriert und zwar nach verschiedenen Zeiten, von der Öffnung an gerechnet. Hiermit waren dann alle Daten zur rechnerischen Verwertung des Resultats gegeben.

Zur Berechnung der Dioxydkonzentrationen wurde aus der ersten Photometerablesung der Extinktionskoeffizient für 1 mm Dioxyd berechnet. Für sie war ja der Dioxyddruck — bei Berücksichtigung des Dioxyd-Tetroxydgleichgewichtes nach den Angaben von BODENSTEIN[2]) — aus dem in die Kugel eingeführten Sauerstoffdruck bestimmbar. Mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten waren dann aus den weiteren Photometerablesungen die entsprechenden Dioxydkonzentrationen bestimmbar.

---

[1]) Z. Elektrochem. 14, 344. 1908. [2]) BODENSTEIN, Z. physikal. Chem. 100, 68. 1922.

Im folgenden sind zwei Versuche angeführt, in denen $P_{N_2O_4}$ den Druck des als undissoziiert gedachten Tetroxyds und $p_{\text{tot.}}$ den am Manometer abgelesenen Fülldruck in der Kugel angibt. $\alpha$ bedeutet den abgelesenen Winkel am Photometer, $t$ die Zeit in Minuten, von der Öffnung des Ventils an gerechnet; $p_{NO_2}$ endlich ist der aus den Photometerablesungen resultierende Stickdioxyddruck.

Beide Versuche zeigen, dass die Einwirkung von Trioxyd bzw. Monoxyd + Dioxyd auf Pentoxyd momentan unter Vergrösserung der Tetroxydkonzentration vor sich geht. Der kleine Anstieg der Dioxydkonzentration bei Versuch 1 nach 7 Minuten erklärt sich aus dem nicht sofort sich einstellenden Druckausgleich zwischen Pentoxyddruck und dem in der Kugel. Der weitere kleine Konzentrationsanstieg mit wachsender Zeit ist durch den langsamen Eigenzerfall des Pentoxyds im Vorratsgefäss $D$ verursacht, so dass infolge des sich hier steigernden Druckes neues Pentoxyd allmählich in die Kugel gedrückt wird.

Tabelle 1.

Versuch 1. Inhalt: $P_{N_2O_4} = 50$ mm $N_2O_4$; $p_{\text{tot.}} = 153$ mm.

| $t$ | $\alpha$ | $p_{NO_2}$ Millimeter | $P_{N_2O_4}$ Millimeter |
|---|---|---|---|
| — | 77·9 | — | — |
| — | 79·3 | (45·2) | 50·0 |
| 0 | 80·8 | 98·0 | 182 |
| 7 | 81·0 | 108·0 | 210 |
| 20 | 81·0 | 108·0 | 210 |
| 96 | 81·1 | 112·0 | 224 |

Versuch 2. Inhalt: $P_{N_2O_4} = 53$ mm $N_2O_4$; $p_{\text{tot.}} = 218$ mm.

| $t$ | $\alpha$ | $p_{NO_2}$ Millimeter | $P_{N_2O_4}$ Millimeter |
|---|---|---|---|
| — | 43·7 | — | — |
| — | 54·7 | (46·9) | 53·0 |
| 0 | 59·95 | 71·4 | 104 |
| 7 | 60·0 | 71·4 | 104 |
| 20 | 60·3 | 71·6 | 105 |
| 93 | 60·7 | 74·8 | 113 |

c) Versuche mit farblosem Monoxyd und Pentoxyd.

Leichter und noch überzeugender kann dieses Ergebnis demonstriert werden. Tritt Pentoxyd zu Monoxyd, so kann letzteres sofort mit geringen Mengen Dioxyd, die — wenn nicht besondere Mass-

nahmen zur Reinhaltung des Pentoxyds getroffen werden — es immer begleiten, sofort Trioxyd bilden. Dieses seinerseits reagiert mit dem Pentoxyd sofort unter Bildung von neuem Dioxyd, somit auch wieder neue Trioxydbildung ermöglichend. Es müsste daher auch unter der Annahme, dass nur Trioxyd mit Pentoxyd sofort reagiert, Monoxyd grössenordnungsweise dieselbe Wirkung wie Trioxyd auf Pentoxyd ausüben. Andererseits spricht nichts dagegen, dass Stickoxyd direkt nach

$$NO + N_2O_5 = 1^1/_2\, N_2O_4 \leftrightarrows 3\,NO_2$$

unmessbar schnell reagiert.

Zwei Versuche, bei denen die Kugel statt mit Trioxyd bzw. einem Gemisch von Monoxyd und Dioxyd nur mit farblosem Monoxyd allein gefüllt wurde, zeigten bei derselben Anordnung nach Zerschlagen des Ventils sofortige dunkle Braunfärbung.

d) Diskussion der Ergebnisse.

In Übereinstimmung mit Daniels und Busse (loc. cit.) ergibt sich für den Pentoxydzerfall hiernach folgendes Bild: Das Stickpentoxyd zerfällt primär nach

$$N_2O_5 = N_2O_3 + O_2,$$

worauf dann sekundär nach

$$N_2O_3 + N_2O_5 = 2\,N_2O_4 \leftrightarrows 4\,NO_2$$

oder nach $$NO + N_2O_5 = N_2O_4 + NO_2 \leftrightarrows 3\,NO_2$$

das Trioxyd eine zweite Pentoxydmolekel zum Umsatz bringt. Auf diese Weise ist die Bruttogleichung, die ja ohne weiteres für monomolekularen Zerfall nicht in Betracht kommen konnte, erklärt. Die sich aus den Messungen ergebende Geschwindigkeitskonstante für den Pentoxydzerfall muss also durch 2 dividiert werden, um die durch den spontanen Zerfall bewirkte Konstante zu erhalten.

## 2. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Stickstoffpentoxyds bei niederen Drucken.

Wie schon erwähnt, ist den Untersuchungen über nach erster Ordnung laufende Zerfallsgeschwindigkeiten für die Theorie dieser Vorgänge grosse Bedeutung zuzumessen. Am Beispiele des Pentoxyds versagt nach den bisherigen Messungen die Theorie von Rice und Ramsperger (loc. cit.) und von L. St. Cassel (loc. cit.), wenn nicht spezielle Annahmen für diesen Zerfall gemacht werden. Bislang aber

stehen noch nicht genügend sichere experimentelle Angaben fest, auf die dazu zurückgegriffen werden könnte.

Hirst und Rideals (loc. cit.) und Hibbens (loc. cit.) Ergebnisse für den Pentoxydzerfall bei niederen Drucken stimmen darin überein, dass bis hinunter zu Drucken von $^3/_{1000}$ mm *Hg* das Pentoxyd immer noch nach überwiegend erster Ordnung zerfällt. Hinsichtlich der Grösse der Zerfallsgeschwindigkeit und deren Abhängigkeit vom Druck gehen ihre Angaben aber weit auseinander. Hibben findet keine Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Druck, und zwar hat er bis zu Drucken von $^3/_{1000}$ mm *Hg* gemessen. Hirst und Rideal hingegen konstatieren schon von 0,25 mm an ein Anwachsen der Geschwindigkeit mit fallendem Drucke. Bei sehr kleinen Drucken, so glauben sie aus ihren Messungen schliessen zu dürfen, nähert sich die Geschwindigkeit einem Grenzwerte, der fünfmal grösser als die nach Daniels und Johnston bestimmte Geschwindigkeit ist. Auf die theoretischen Betrachtungen, die sie zur Erklärung dieses Verhaltens anstellen, soll hier nicht eingegangen werden, da sie, wie sich aus unseren Beobachtungen ergeben wird, gegenstandslos geworden sind.

Für die Abweichungen der Ergebnisse von Hirst und Rideal einerseits und Hibben andererseits lässt sich keine Erklärung finden. Die Versuchsanordnung bei beiden Arbeiten ist nahezu die gleiche: Die Messungen wurden in beiden Fällen in Glasgefässen ausgeführt unter Anwendung eines Hitzdrahtmanometers, das aber nicht die Zunahme des Gesamtdruckes, sondern nur das Anwachsen des nach Ausfrieren der Stickoxyde verbleibenden Sauerstoffpartialdruckes im Verlaufe der Reaktion zu messen gestattete. Gesamtdrucke zur Kontrolle konnten weder bei der einen noch bei der anderen Arbeit gemessen, sondern nur aus dem anfänglichen Sauerstoffdruck und seinem Enddruck unter der Annahme vollständigen Pentoxydzerfalles später errechnet werden.

Bei unseren Versuchen wurde zur Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls die Druckmessung gewählt. Doch wurde ein Manometer benutzt, das sowohl den Gesamtdruck als auch den nach Ausfrieren der Stickoxyde verbleibenden Partialdruck des Sauerstoffes zu messen gestattete. Als weitere Verbesserung der Versuchsanordnung wurde grösstmöglichste Reinheit der Gefässe angestrebt, da bei der Kleinheit der angewendeten Drucke geringste Verunreinigungen die Messungen illusorisch machen konnten. Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, dass das Pentoxyd von seiner Dar-

stellung an bis zur Einfüllung in das Reaktionsgefäss mit keinerlei organischen Substanzen wie Hahnfett usw. in Berührung kommen konnte.

## Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit.

### A. Versuchsanordnung.

Das Versuchsgerät wurde im wesentlichen aus Quarzglas, das sich am bequemsten bei höherer Temperatur evakuieren lässt, hergestellt. Die zu den Messungen benötigten kleinen Mengen Pentoxyd wurden abweichend von dem Verfahren der meisten genannten Autoren, welche die von DANIELS und BRIGHT (loc. cit.) angegebene Bildungsweise benutzten, durch Oxydation von Stickoxyd mit Ozon gewonnen. Für jeden Versuch konnte so reines Pentoxyd neu hergestellt werden.

Membranventile aus Eisen, die an Stelle von Glashähnen zum Verschluss der Pumpleitung und zum Einlass des Pentoxyds dienen sollten, lassen zwar ein bequemes Arbeiten zu. Doch ergaben Versuche, die mit solchen Ventilen ausgeführt wurden, völlig unreproduzierbare Werte, die daher rühren mögen, dass das Eisen der Ventile, die schon für andere Zwecke benutzt worden waren, während der Dauer der Messungen Gas abgibt. So wurde auch bei Verwendung der Ventile als höchstes Vakuum nur ein Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg* erzielt. Es wurde daher auf die bequemen Ventile verzichtet und an ihrer Stelle die viel unhandlicheren, aber doch leichter zu entgasenden Zerschlageventile aus Glas benutzt.

Die grössten Schwierigkeiten für die Ausführung der Messungen bot die Wahl eines geeigneten Manometers, das aus der Messung des Gesamtdruckes den Verlauf des Zerfalls zu verfolgen gestattete. Nach vergeblichen Bemühungen, ein brauchbares Membranmanometer zu konstruieren, wurde schliesslich ein Quarzfadenmanometer nach S. A. COOLIDGE[1]) gewählt, dessen Anwendungsprinzip im wesentlichen dem des von HABER und KERSCHBAUM[2]) angegebenen Quarzfadenmanometers entspricht. Im Gegensatz zu diesem ist es aber eine bifilar an dünnen Quarzfäden aufgehängte Quarzspindel, also ein Pendel, bei dessen Schwingen man aus der für eine bestimmte Abnahme der Amplitude nötigen Zeit auf Druck und Zusammensetzung des umgebenden Gases schliessen kann. Zwischen Drucken von $^1/_{10}$ und

---

[1]) S. A. COOLIDGE, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1677. 1923. [2]) HABER und KERSCHBAUM, Z. Elektrochem. **20**, 296. 1914.

$^1/_{1000}$ mm arbeitet das Coolidgemanometer einigermassen bequem bei einer leicht zu erreichenden Genauigkeit von etwa 2%.

Im folgenden wird die Versuchsanordnung (siehe Fig. 2) in ihren Einzelheiten näher beschrieben werden.

a) Reaktionsraum.

Als Reaktionsgefäss diente eine 1260 cm³ fassende Kugel *R* aus geschmolzenem Quarzgut mit einem Quarzrohr-T-Ansatz, der einerseits über den Quarz-Glasschliff *S* zur Pumpleitung und dem Zerschlageventil *ZV* führte, durch das Stickpentoxyd in das Reaktionsgefäss gegeben werden konnte. Der Quarz-Glasschliff *S* wurde nur an seinem äusseren Rande mit weissem Siegellack gedichtet. Andererseits führte der Ansatz zu dem Quarzfadenmanometer *M*. Das Reaktionsgefäss befand sich in einem elektrisch heizbaren Wasserthermostaten, der aber entfernt werden konnte, wenn das Reaktionsgefäss beim Evakuieren ausgeheizt wurde.

b) Das Quarzfadenmanometer (siehe Fig. 2, Skizze II).

Das Manometer bestand völlig aus geschmolzenem Bergkristall. Ein durchbohrter Quarzschliff, über den der Gefässmantel gestülpt werden konnte, trägt die zur Messung dienenden Manometerteile und

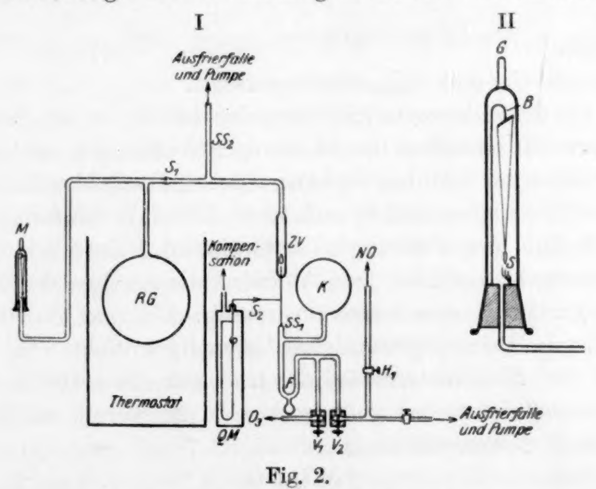



Fig. 2.

zwar den Bügel *B* zum Befestigen der Quarzfäden und die Spitzen *Sf*. Die Quarzfäden hatten eine ungefähre Dicke von $^5/_{100}$ mm und waren dicht unterhalb ihrer Befestigung bei *B* durch Ausreckenlassen in der Wasserstofflamme bis auf einige Tausendstel Millimeter Stärke ausge-

zogen. Hierdurch wurde die Eigendämpfung des schwingenden Systems auf ein Minimum herabgesetzt. Am Vereinigungspunkt der beiden Quarzfäden war ein in eine Spitze auslaufendes Quarzstück angeschmolzen. Das Dekrement der Amplitude des Pendels, das, nach Aufsetzen der Hülle auf den Schliff, durch sanften Druck auf den Griff *G* in Bewegung gesetzt werden konnte, war dann an den Quarzspitzen mit Hilfe eines Fernrohres bestimmbar. Um dem Manometer eine unveränderliche Lage zu geben, war es in einem an der Wand befestigten starken Eisenwinkel mit Schwefel eingegossen.

Der Druck im Gefässe leitet sich aus der Dämpfung des Pendels durch die Beziehung

$$\frac{1}{D} = A \sum (p \sqrt{M}) + b$$

her, wo $\frac{1}{D}$ das Dekrement der Amplitude in $\frac{1}{\mathrm{sec}}$, $p$ und $M$ einander zugehörige Werte von Partialdruck und Molekulargewicht bedeuten. $A$, der Richtungsfaktor, der die zwischen $\frac{1}{D}$ und $\sum (p\sqrt{M})$ geltenden Beziehung wiedergebenden Gerade, wurde empirisch durch Eichung des Manometers mit Sauerstoff bzw. Luft und einem Mac Leod erhalten. $b$, die Eigendämpfung des Pendels, war sehr klein und betrug weniger als $\frac{1}{23200\ \mathrm{sec}}$. Die Dämpfungen von $\frac{1}{13{\cdot}4\ \mathrm{sec}}$ und $\frac{1}{716\ \mathrm{sec}}$ entsprechen Drucken von $^1/_{10}$ und $^2/_{1000}$ mm Sauerstoff.

Wie aus der Manometergleichung ersichtlich, ist zur Bestimmung des Druckes die Kenntnis der Molekulargewichte der im Gas enthaltenen Molekelarten und das Verhältnis deren Partialdrucke nötig. Im Laufe eines Versuches ändert sich aber dieses Verhältnis mit wachsendem Zerfall des Pentoxyds fortwährend. Zur Erlangung des Druckes wäre also noch für jede Ablesung die Analyse des die Dämpfung erzeugenden Gasgemisches notwendig. Da eine Probeentnahme bei der Kleinheit der angewendeten Gasmengen nicht wohl angängig ist, wurde das Manometergefäss dauernd auf etwa 100° C erwärmt, um in ihm das Pentoxyd vollkommen zu zerstören und dem Gasgemisch die Zusammensetzung

$$4NO_2 + O_2$$

zu geben und trotz des aus dem Hauptraum eindringenden Pentoxyds dauernd zu erhalten.

Wie Haber und Kerschbaum (loc. cit.) schon angeben und wie eigene Prüfungen an diesem Manometer auch ergeben haben, ändern

sich die elastischen Eigenschaften des Quarzes bei diesen mässigen Temperaturänderungen nicht merklich. Die Eichkurve für das Manometer gilt also ebenfalls für erhöhte Temperaturen, so dass unter der Annahme vollständigen Zerfalls des Pentoxyds im Manometer der Druck eindeutig bestimmbar wäre.

### c) Darstellung des Stickstoffpentoxyds.

Bei der Kleinheit der benötigten Mengen von Pentoxyd war es das bequemste, von dem leicht darstellbaren Monoxyd auszugehen und es durch Oxydation mit dem zur Reindarstellung ohnehin benötigten Ozon zu gewinnen.

Hierzu wurde in die evakuierte Kugel $K$ durch Hahn $H_1$ und Metallventil $V_2$ Monoxyd gegeben, das in einem Gasentwickler durch Zutropfen von Quecksilber in nitrose Schwefelsäure hergestellt wurde. Durch Ventil $V_1$ wurde nun in langsamem Strome ozonisierter Sauerstoff in die Kugel geführt, bis das anfänglich sich braunfärbende Gasgemisch wieder entfärbt war. In der mit Kohlensäure-Acetongemisch gekühlten Falle $F$ wurde dann das gebildete Pentoxyd ausgefroren und der Sauerstoff und überschüssiges Ozon mit der Diffusionspumpe fortgepumpt.

### d) Einführung des Pentoxyds in das Reaktionsgefäss.

Die Anwendung der Zerschlageventile lässt eine Dosierung der in das Reaktionsgefäss zu führenden Menge Pentoxyd nicht zu. Es wurde daher, um eine passende Menge des Gases in das Reaktionsgefäss befördern zu können, zwischen Zerschlageventil $ZV$ und die das Pentoxyd enthaltende Falle $F$ ein kleines Volumen geschaltet, das mit Pentoxyd von bestimmbarem Drucke gefüllt wurde und dann gegen die Falle $F$ abgeschlossen werden konnte. Das Zerschlagen des Ventils liess dann den Inhalt des kleinen Volumens in das Reaktionsgefäss expandieren. Die Vorrichtung zum Einfüllen des Pentoxyds ist im folgenden in ihren Einzelheiten beschrieben.

Die Falle $F$ war mit dem Zerschlageventil durch eine Capillarleitung verbunden. Ein T-Capillarenansatz führte von dieser Leitung über den Quarzglasschliff $S_2$ zu einem Quarzspiralmanometer, das mit einem Bromnaphthalinmanometer auskompensiert werden konnte. Das Volumen der Quarzspiralen einschliesslich des der Capillarleitung, im ganzen etwa 2 cm³, stellte das Vorvolumen dar, in das Pentoxyd bis zu 10 bis 30 mm Druck aus der Falle $F$ hereinverdampft wurde. Dann

wurde $F$ gegen das Vorvolumen bei $SS$ abgeschmolzen. Nach dem Erkalten der Schmelzstelle wurde der Druck an der Kompensation des Manometers genau abgelesen, das Zerschlageventil geöffnet und das Pentoxyd in das Reaktionsgefäss expandiert.

Diese Anordnung bot den Vorteil, dass die $N_2O_5$-Konzentration aus dem Verhältnis der Volumina des Quarzspiralmanometers und des Reaktionsgefässes einschliesslich der schädlichen Räume von Leitungen Manometer und Zerschlageventil berechnet werden konnte. Die Volumina betrugen:

| | |
|---|---|
| Reaktionsgefäss | 1260 cm³ |
| schädliche Räume etwa | 65 ,, |
| Summe: | 1325 cm³ |

Der Inhalt des Vorvolumens berechnete sich aus Eichmessungen mit Sauerstoff (siehe Tabelle 2) zu 3·22 cm³. Der Umrechnungsfaktor beläuft sich daher auf $\frac{1}{411}$.

Tabelle 2. Eichversuche mit Sauerstoff.

Versuch 1. $p_{\text{Man. Vol.}} = 14{\cdot}9$ mm $Hg$. Temperatur 37·5° C.

| Temp. ° C | $p_{\text{gef.}}$ | $p_{\text{ber.}}$ | |
|---|---|---|---|
| 13·4 | 0·0343 | 0·0355 | |
| 37·5 | 0·0379 | (0·0379) | $\frac{v}{V} = \frac{1}{394}$ |
| 50·0 | 0·0390 | 0·0395 | |
| 65·0 | 0·0409 | 0·0414 | |

Versuch 2. $p_{\text{Man. Vol.}} = 14{\cdot}7$ mm. Temperatur 37·5° C.

| Temp. ° C | $p_{\text{gef.}}$ | $p_{\text{ber.}}$ | |
|---|---|---|---|
| 13·4 | 0·0315 | 0·0318 | |
| 37·5 | 0·0345 | (0·0345) | |
| 50·0 | 0·0362 | 0·0359 | $\frac{v}{V} = \frac{1}{425}$ |
| 65·0 | 0·0375 | 0·0375 | |
| 99·8 | 0·0407 | 0·0414 | |

Versuch 3. $p_{\text{Man. Vol.}} = 15{\cdot}0$ mm. Temperatur 37·5° C.

| Temp. ° C | $p_{\text{gef.}}$ | $p_{\text{ber.}}$ | |
|---|---|---|---|
| 13·4 | 0·0336 | 0·0331 | |
| 37·5 | 0·0359 | (0·0359) | |
| 50·0 | 0·0373 | 0·0373 | $\frac{v}{V} = \frac{1}{418}$ |
| 65·0 | 0·0389 | 0·0391 | |
| 99·8 | 0·0421 | 0·0431 | |
| | | | Mittel $\frac{v}{V} = \frac{1}{411}$ |

### B. Die Versuche.

Überraschenderweise ergaben die ersten Versuche, die bei Drucken von etwa $^2/_{100}$ bis $^4/_{100}$ mm angestellt wurden, nur eine geringe Druckzunahme, aus der auf einen nur geringen Zerfall des Pentoxyds geschlossen werden konnte. Es blieb aber die Frage offen, ob das Pentoxyd bei den angewendeten Drucken nur noch zu einem geringen Teile zerfiel oder aber, ob es im Vorvolumen schon vor dem Hereinlassen in das Reaktionsgefäss zum grössten Teile zerfallen war. Als dritte Möglichkeit blieb noch, dass das Pentoxyd während des Einlassens in das Reaktionsgefäss zerfiel. Als das wahrscheinlichste Verhalten war das erste anzusehen. Die Versuchsergebnisse waren aber denen der anderen Autoren so widersprechend, dass eine genaue Klarstellung sich als nötig erwies.

#### a) Versuche mit dem Quarzspiralmanometer als Vorvolumen.

Fünf Versuche, die mit der bereits geschilderten Anordnung bei 37·5° C angestellt wurden, ergaben ein Aufhören des Druckanstieges, wenn dieser etwa um 30% — entsprechend etwa 20% Zerfall des Pentoxyds — zugenommen hatte. Um den Zerfall zu befördern, wurde nach diesem Einschlafen der Reaktion bei den Versuchen 3, 4 und 5 die Temperatur bis auf 100° erhöht. Der Erfolg war bei den Versuchen 3 und 5 nur die thermische Druckzunahme, bei Versuch 4 darüber hinaus noch 10% Zerfall.

Die Daten der Versuche 1 bis 5 finden sich in der folgenden Tabelle 3. In ihr bedeuten: Temperatur die Temperatur in Celsiusgraden, $p_{0\,\text{ber.}}$ den aus dem Vorvolumendruck berechneten Anfangsdruck für das Reaktionsgefäss, $t$ die Zeit in Minuten, $p_{\text{gef.}}$ den am Quarzfadenmanometer abgelesenen Druck für das Reaktionsgefäss und $p_{\text{ber.}}$ den aus dem Enddrucke des Versuchs nach dem Gasgesetz für die verschiedenen Temperaturen berechneten Druck. Die Druckangaben bedeuten Millimeter *Hg*.

Wie schon erwähnt, konnte aus den Druckablesungen im Vorvolumen auf den späteren Druck im Reaktionsgefässe geschlossen werden. Wäre das Pentoxyd sofort beim Einlassen in das Reaktionsgefäss zerfallen, so hätte der gefundene Druck bedeutend grösser als der aus dem Vorvolumen berechnete sein müssen. Der Vergleich zwischen dem berechneten und dem gefundenen Anfangsdruck zeigt aber gerade entgegengesetzt bei den ersten drei Versuchen einen zu klein gefun-

denen Anfangsdruck. Bei Versuch 4 und 5 ist der am Quarzfadenmanometer bestimmte Druck ein wenig höher als der berechnete.

Die Abweichungen der gefundenen Drucke von den berechneten bei Versuch 4 und 5 erklären sich daher, dass bei ihnen der Druck im Vorvolumen vor dem Abschmelzen der Capillarleitungen zwischen Zerschlageventil und Ausfrierfalle bestimmt wurde. Der erhöhte Druck ist auf einen Zerfall von Pentoxyd beim Zuschmelzen nach der Druckablesung zurückzuführen. Die Urasche für die in Versuch 1, 2 und 3 zu niedrig gefundenen Drucke kann nicht angegeben werden. Vielleicht ist ihr Grund eine Adsorption an den Gefässwänden. In jedem Fall aber sind diese Abweichungen so klein, dass von einem Zerfall des Pentoxyds während des Einlassens nicht die Rede sein kann.

Tabelle 3.

Versuch 1. $p_{0\,\text{ber.}} = 0{\cdot}0219$.

| Temperatur | $t$ | $p_{\text{gef.}} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 37·5 | 0 | 145 |
| | 27 | 155 |
| | 65 | 158 |
| | 95 | 162 |
| | 155 | 168 |
| | 758 | 183 |
| | 1163 | 186 |
| | 1526 | 190 |

Versuch 2. $p_{0\,\text{ber.}} = 0{\cdot}0244$.

| Temperatur | $t$ | $p_{\text{gef.}} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 37·5 | 0 | 210 |
| | 60 | 210 |

Der Versuch wurde nach 60 Minuten, nach denen keine Druckzunahme gefunden wurde, abgebrochen.

Versuch 3. $p_{0\,\text{ber.}} = 0{\cdot}0284$.

| Temperatur | $t$ | $p_{\text{gef.}} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 37·5 | 0 | 246 |
| | 180 | 250 |
| | 300 | 255 |

| Temperatur | $p_{\text{gef.}} \cdot 10^4$ | $p_{\text{ber.}} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 37·5 | 255 | (255) |
| 19·2 | 226 | 249 |
| 0·7 | 204 | 225 |
| 37·5 | 257 | 255 |
| 50·0 | 278 | 266 |
| 65·0 | 294 | 277 |
| 37·5 | 259 | 255 |

Versuch 4. $p_{0\,\text{ber.}} = 0{\cdot}0365$.

| Temperatur | $t$ | $p_{\text{gef.}} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 37·5 | 0 | 392 |
| | 60 | 391 |

| Temperatur | $p_{\text{gef.}} \cdot 10^4$ | $p_{\text{ber.}} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 37·5 | 391 | (391) |
| 50·0 | 413 | 407 |
| 65·0 | 452 | 415 |
| 100·0 | 478 | 469 |
| 100·0 *) | 518 | 469 |
| 13·4 | 405 | 360 |
| 37·5 | 441 | 391 |

*) nach 90 Minuten.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Versuch 5. $p_{0\,\text{ber.}} = 0{\cdot}0173$.

| Temperatur | $t$ | $p_{\text{gef.}} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 37·5 | 0 | 192 |
| | 23 | 187 |
| | 51 | 187 |
| | 1020 | 205 |

| Temperatur | $p_{\text{gef.}} \cdot 10^4$ | $p_{\text{ber.}} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 37·5 | 205 | 205 |
| 50 | 216 | 213 |
| 65 | 240 | 222 |
| 100 | 284 | 246 |
| 37·5 | 219 | 205 |

### c) Die neue Anordnung.

Nach diesen Versuchen blieb also noch zu entscheiden, ob das Pentoxyd bei den angewendeten Drucken nur noch zum Teil zerfiel oder aber, ob es schon im Vorvolumen zum grossen Teil zerfallen war. Zu diesem Zwecke wurde an Stelle des Quarzspiralmanometers ein neues Vorvolumen benutzt und noch einige Änderungen an der Apparatur vorgenommen (siehe Fig. 3).

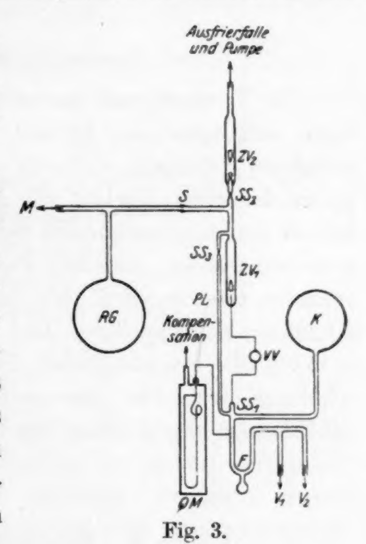


Fig. 3.

Das neue Vorvolumen, eine Kugel von etwa 2 cm³ Inhalt mit capillaren diametral entgegengesetzten Ansätzen, wurde an Stelle des Quarzspiralmanometers wieder zwischen Zerschlagventil $ZV_1$ und Ausfrierfalle $F$ gesetzt und der Druck in der Kugel mit dem Quarzspiralmanometer $QM$, das jetzt direkt mit der Kugel $K$ verbunden war, vor dem Zuschmelzen der Verbindung zwischen Falle und Vorvolumen bestimmt.

Besonderer Wert wurde bei den folgenden Versuchen auf Reinheit des Reaktionsgefässes gelegt. Um für alle Versuche gleiche Bedingungen zu schaffen, wurde daher vor jedem Versuch das Reaktionsgefäss mit einem Gemisch von Pentoxyd, Ozon und Sauerstoff gefüllt. Als Zuführung hierfür diente eine enge Parallelleitung $PL$ zwischen der Falle $F$ und dem Reaktionsgefäss. Nach dem Einleiten des Gemisches wurde der Reaktionsraum auf 500° temperiert, bei dieser Temperatur 1 Stunde lang gehalten und dann durch $V_2$ evakuiert. Nun wurde $PL$ bei $SS_3$ zugeschmolzen, ein an der eigentlichen Pumpleitung angebrachtes weites Zerschlagventil $ZV_2$ geöffnet und nun bei

500° die letzten Reste des Gasgemisches ausgepumpt. Nach etwa 5stündigem Pumpen — das Quarzfadenmanometer zeigte schon nach 2stündigem Evakuieren seine Eigendämpfung, d. h. weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ mm Druck — wurde die Pumpleitung vor dem Zerschlagventil $ZV_2$ bei $SS_2$ abgeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde der Wasserthermostat unter das Reaktionsgefäss geschoben und, wie oben angegeben, die Füllung mit Pentoxyd vorgenommen.

Zur Kontrolle der Druckablesungen im Reaktionsgefäss wurde überdies zwischen Quarzglasschliff $S$ und Zerschlagventil $ZV_1$ ein Glasrohransatz angebracht, indem durch Kühlung mit flüssiger Luft die Stickoxyde ausgefroren werden konnten, um den Sauerstoffpartialdruck gesondert zu bestimmen.

### d) Versuche mit neuer Anordnung.

Die Versuche mit der neuen Anordnung (siehe Tabelle 4) bestätigen aufs beste die Vermutung, dass das Pentoxyd bei den angewendeten Drucken nur noch zum Teil zerfällt. Die Versuche zeigen genau denselben Verlauf wie die erst angeführten. Insbesondere aber konnte aus den bestimmten Sauerstoffpartialdrucken ganz sicher nachgewiesen werden, dass das Pentoxyd nicht zum grössten Teil im Vorvolumen zerstört wird. Nur höchstens 20% zerfallen in ihm beim Zuschmelzen der Capillare. Der Umsatz im Reaktionsgefäss beträgt bis zu 53% der ursprünglichen Pentoxydmenge. Auch bei Temperaturerhöhung bis zu 100° geht nach diesen Versuchen in Übereinstimmung mit den erst angegebenen der Umsatz nicht mehr vollständig vor sich.

Tabelle 4.

Versuch 6. Temperatur 37·5°. $p_{0ber.} = 0{\cdot}0302$.

| Temperatur | $t$ | $p_{gef.} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 37·5 | 0 | 350 |
| | 20 | 370 |
| | 49 | 376 |

Enddruck:

$p_{O_2\,gef.} = 0{\cdot}00636$; Temp.: 37·5°.

$p_{O_2\,theor.} = 0{\cdot}0151$; „ : 37·5°.

| Temp. | $t$ | $p_{gef.} \cdot 10^4$ | $p_{ber.} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 37·5 | | 376 | (376) |
| 50·0 | | 386 | 391 |
| 65·0 | | 408 | 409 |
| 80·0 | | 443 | 428 |
| 98·7 | 0 | 483 | 451 |
| 98·7 | 28 | 486 | 451 |
| 98·7 | 57 | 490 | 451 |
| 98·7 | 941 | 556 | 451 |
| 37·5 | | 466 | 376 |

Umsatz nach Gesamtdruck: 22%.

„ „ $O_2$-Druck: 41%.

### Tabelle 4 (Fortsetzung).

Versuch 7. Temperatur 37·5°. $p_{0 \text{ber.}} = 0{\cdot}0465$.

| Temperatur | $t$ | $p_{\text{gef.}} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 37·5 | 0 | 515 |
| | 28 | 564 |
| | 56 | 592 |
| | 123 | 676 |
| | 197 | 735 |
| | 353 | 786 |

Enddruck:

$p_{O_2 \text{ gef.}} = 0{\cdot}0123$; Temp.: 37·5°.

$p_{O_2 \text{ theor.}} = 0{\cdot}0233$; Temp.: 37·5°.

| Temp. | $t$ | $p_{\text{gef.}} \cdot 10^4$ | $p_{\text{ber.}} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 37·5 | — | 786 | (786) |
| 50·0 | — | 795 | 818 |
| 98·5 | 0 | 910 | 944 |
| 98·5 | 96 | 919 | 944 |
| 98·5 | 716 | 921 | 944 |
| 37·5 | | 797 | 786 |
| 16·7 | | 734 | 736 |

Umsatz nach Gesamtdruck: 40%.

" " $O_2$-Druck: 53%.

Versuch 8. Versuch mit zerfallenem Stickpentoxyd (Stickpentoxyd im Vorvolumen durch Erwärmung zerstört).

Temperatur 37·5°. $p_{0 \text{ ber.}} = 0{\cdot}0610$.

| Temp. | $p_{\text{gef.}} \cdot 10^4$ | $p_{\text{ber.}} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 11·5 | 524 | 512 |
| 14·0 | 525 | 513 |
| 37·5 | (567) | (567) |
| 50·0 | 605 | 590 |
| 65·0 | 640 | 641 |
| 99·0 | 680 | 672 |
| 37·5 | 557 | 567 |

$p_{O_2 \text{ gef.}} = 0{\cdot}0118$; Temp. 33·5°.

$p_{O_2 \text{ theor.}} = 0{\cdot}0122$.

$p_{\text{tot. aus } O_2} = 0{\cdot}0590$.

$p_{\text{tot. gef.}} = 0{\cdot}0567$.

$p_{0 \text{ ber.}} = 0{\cdot}0610$.

Besondere Beachtung verdient Versuch 8. Er wurde ausgeführt, um die Richtigkeit der in den voranstehenden Versuchen vorgenommenen Sauerstoffdruckbestimmungen zu beweisen. Pentoxyd wurde auf gewohnte Weise in das Vorvolumen gegeben, sein Druck bestimmt und dann nach dem Abschliessen des Vorvolumens durch Erwärmen zersetzt. Nach dem Überströmen in das Reaktionsgefäss wurde der Gesamtdruck bei verschiedenen Temperaturen und dann schliesslich nach Ausfrieren der Stickoxyde der Sauerstoffpartialdruck bestimmt. Die Ergebnisse dieses Versuchs stimmen vorzüglich mit den geforderten Werten überein. Der gefundene Sauerstoffdruck ist um 3% kleiner, als der aus dem Pentoxyddruck im Vorvolumen zu berechnende und stimmt so mit ihm innerhalb der Fehlergrenzen überein. Allerdings ist der Wert für den Totaldruck um 14% gegen den berechneten zu klein. Das wesentliche Moment, das Verhältnis von Sauerstoffdruck zu Totaldruck tritt aber richtig hervor und beträgt

1 : 4·81 gegen 1 : 5·00 theoretisch. Die gefundenen Sauerstoffdrucke in den in Betracht kommenden Versuchen geben also ein einwandfreies Mass für den eingetretenen Umsatz.

### e) Versuche unter gleichzeitiger Messung des Sauerstoff- und des Totaldruckes.

Um möglicherweise einen Schluss auf die Art der zum Abklingen des Pentoxydzerfalls führenden Hemmungen ziehen zu können, wurden schliesslich noch Versuche unter gleichzeitiger Bestimmung sowohl des Sauerstoff- als auch des Totaldruckes ausgeführt. Da bei diesen Versuchen durch den bestimmten Sauerstoffdruck auch die Dioxydkonzentrationen bekannt wurden und der Pentoxyddruck aus dem berechneten nach Abzug der von ihm zerfallenen Menge ebenfalls bestimmbar war, somit die Analyse des Gasgemisches realisiert war, konnte das Quarzfadenmanometer ohne weiteres, also ohne Heizung benutzt werden.

Die Versuche 10 und 11 (Tabelle 5) zeigen, dass unter gleichen Versuchsbedingungen (gleichem Druck und nahezu gleichem Zerfall im Vorvolumen) die Geschwindigkeit und die Grösse des Umsatzes sich nicht reproduzieren lassen. Bei Versuch 9 wurden die Messungen von Anfang an bei 98·1° vorgenommen. Es ergab sich, dass bei dieser Temperatur der Zerfall schon in den ersten 20 Minuten nahezu seinen Endwert erreicht, ohne dass aber auch hier, wieder in Übereinstimmung mit früheren Versuchen, vollständiger Umsatz erzielt werden konnte.

Bemerkenswert sind noch Versuch 12 und 13. Bei ihnen wurden nach Beendigung der Druckmessungen die Dioxyd- und Pentoxydkonzentration des im Reaktionsraum enthaltenen Gasgemisches mittels folgender Anordnung bestimmt.

Tabelle 5.

Versuch 9. $p_{0\,\text{ber.}} = 0{\cdot}0394$. Temperatur $= 98{\cdot}1°$.

| $t$ | $p_{O_2\,\text{gef.}} \cdot 10^4$ | $p_{\text{tot gef.}} \cdot 10^4$ | $p_{\text{tot ber.}} \cdot 10^4$ | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 12·4 | — | — | 40% Umsatz, davon 8% im Vorvolumen. |
| 20 | 83·9 | 583 | 646 | |
| 50 | 83·2 | 584 | 639 | |
| 120 | 83·2 | 575 | 639 | |
| 270 | 87·6 | 601 | 657 | |

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Versuch 10. $p_{0\,\text{ber.}} = 0{\cdot}0132$. Temperatur = 37·5°.

| $t$ | $p_{O_2\,\text{gef.}} \cdot 10^4$ | $p_{\text{tot gef.}} \cdot 10^4$ | $p_{\text{tot ber.}} \cdot 10^4$ | $k_{\text{mon}} \cdot 10^3$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 14·5 | 189 | 176 | — | 49% Umsatz, davon 22% im Vorvolumen. |
| 25 | 20·4 | 199 | 192 | 4·95 | |
| 55 | 23·8 | 201 | 203 | 2·66 | |
| 95 | 28·1 | 211 | 216 | 2·50 | |
| 155 | 28·4 | 215 | 217 | 0·13 | |
| 575 | 32·5 | 230 | 233 | — | |

Versuch 11. $p_{0\,\text{ber.}} = 0{\cdot}0134$. Temperatur = 37·5°.

| $t$ | $p_{O_2\,\text{gef.}} \cdot 10^4$ | $p_{\text{tot gef.}} \cdot 10^4$ | $p_{\text{tot ber.}} \cdot 10^4$ | $k_{\text{mon}} \cdot 10^3$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 11·7 | 162 | 170 | — | 27% Umsatz, davon 18% im Vorvolumen. |
| 30 | 14·2 | 164 | 177 | 1·53 | |
| 60 | 16·2 | 164 | 183 | 1·28 | |
| 121 | 17·3 | 170 | 186 | 0·52 | |
| 606 | 17·9 | 170 | 188 | — | |

Versuch 12. $p_{0\,\text{ber.}} = 0{\cdot}0120$. Temperatur = 37·5°.

| $t$ | $p_{O_2\,\text{gef.}} \cdot 10^4$ | $p_{\text{tot ber.}} \cdot 10^4$ | $k_{\text{mon}} \cdot 10^3$ | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 10·5 | 153 | — | 20% Umsatz, davon 18% im Vorvolumen. |
| 40 | 11·3 | 154 | 0·60 | |
| 100 | 11·6 | 156 | 0·10 | |
| 291 | 11·7 | 156 | 0·011 | |
| 1496 | 12·2 | 157 | — | |

$p_{NO_2\,\text{gef.}}$ (Photom) = 0·00509  $p_{NO_2\,\text{tot gef.}}$ (Photom) = 0·0351

$p_{NO_2\,\text{ber.}}$ (aus $p_{O_2}$) = 0·00488  $p_{NO_2\,\text{tot ber.}}$ (aus $p_{O\,\text{ber.}}$) = 0·0240

Versuch 13. $p_{0\,\text{ber.}} = 0{\cdot}0293$. Temperatur = 37·5°.

| $t$ | $p_{O_2\,\text{gef.}} \cdot 10^4$ | $p_{\text{tot ber.}} \cdot 10^4$ | $k_{\text{mon}} \cdot 10^3$ | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 18·0 | 347 | — | 32% Umsatz, davon 12% im Vorvolumen. |
| 15 | 23·1 | 363 | 2·60 | |
| 46 | 28·6 | 369 | 1·47 | |
| 91 | 32·2 | 390 | 0·67 | |
| 151 | 34·3 | 397 | 0·22 | |
| 212 | 36·6 | 403 | 0·34 | |
| 875 | 40·6 | 415 | — | |

$p_{NO_2\,\text{gef.}}$ (Photom) = 0·0219  $p_{NO_2\,\text{tot gef.}}$ (Photom) = 0·0570

$p_{NO_2\,\text{ber.}}$ (aus $p_{O_2}$) = 0·0162  $p_{NO_2\,\text{tot ber.}}$ (aus $p_{O\,\text{ber.}}$) = 0·0586

An Stelle des Glasrohransatzes zum Ausfrieren der Stickoxyde wurde ein Quarzrohr mit planparallelen Stirnwänden von 9·5 mm

lichter Weite und 93 mm Länge verwendet, das durch einen 4 mm weiten Quarzrohransatz in die Quarzverbindung zwischen Quarzfadenmanometer und Reaktionsgefäss mündete. Dies Gefäss konnte nach Beendigung der Druckmessungen mit den in ihm ausgefrorenen Stickoxyden abgeschmolzen und die in ihm befindliche Dioxydkonzentration nach Verdampfen der Stickoxyde am Spektrophotometer bestimmt werden. Noch unzersetztes Pentoxyd lässt sich dann durch nachträgliches Erhitzen und durch abermaliges Photometrieren bestimmen. Nach Bestimmungen des Extinktionskoeffizienten für 1 mm Dioxyd konnte so nach Berücksichtigung des Dioxyd-Tetroxydgleichgewichts und des Volumens der Quarzröhre die einzelnen Konzentrationen für das Reaktionsgefäss errechnet werden.

Auch bei diesen Versuchen ist die Übereinstimmung der Dioxydkonzentration aus den Druckmessungen und den Photometerablesungen befriedigend; das wesentliche Moment, die Dioxydzunahme nach Erwärmen des Quarzrohres — d. h. die Anwesenheit von unzersetztem Pentoxyd vor dieser Erhitzung — tritt klar hervor.

Mit all diesen Versuchen ist daher auf das sicherste bewiesen, dass der Pentoxydzerfall bei kleinen Drucken nur noch partiell vor sich geht bzw. dass die Reaktion aufhört, längst ehe alles Pentoxyd verbraucht ist.

## Diskussion der Ergebnisse.

Bevor in eine Erörterung der Versuchsergebnisse eingetreten sei, müssen noch einige Bemerkungen über die Korrektheit der in Versuch 1 bis 7 unternommenen Totaldruckbestimmungen gemacht werden. Diese sind unter der Annahme ausgeführt worden, dass durch die Erwärmung des Manometers auf 100° in diesem das Pentoxyd völlig in Dioxyd und Sauerstoff zerfällt. Versuch 9 zeigt aber eindeutig, dass auch bei 100° kein vollständiger Zerfall des Pentoxyds statthat, sondern das nur ein Teil, etwa 50% rasch zerfällt und der restliche Anteil innerhalb der Versuchszeiten dann praktisch unzersetzt bleibt. Ganz ebenso kann daher für das erwärmte Manometer angenommen werden, dass innerhalb der ersten Minuten hier ein Teil des Pentoxyds schnell zerfällt und dann nach raschem Abfall der Geschwindigkeit eine weitere Zersetzung des übrig gebliebenen Pentoxyds nicht mehr eintritt. Während der Versuchszeiten wird daher in Versuch 1 bis 7 im Manometer das Gasgemisch eine konstante Zusammensetzung haben. Doch wird durch den nur teilweisen Zerfall das mitt-

lere Molekulargewicht des Gasgemenges einen grösseren Wert haben als das aus vollständigen Zerfall von Pentoxyd resultierende Gemisch. Nehmen wir einfachheithalber an, im Manometer habe die Zersetzung 50% betragen. Dann berechnet sich aus dem aus der Eichkurve abgelesenen Ausdruck $\sum(p\sqrt{M})$ der wahre Totaldruck $P_{\text{wahr}}$ zu

$$P_{\text{wahr}} = \frac{\sum(p\sqrt{M})}{7{\cdot}66};$$

in Versuch 1 bis 7 ist aber den Berechnungen vollkommener Zerfall zugrunde gelegt worden, so dass diese Drucke $P$ sich nach $P = \frac{\sum(p\sqrt{M})}{6{\cdot}56}$ ergeben. Wie man sieht, sind also diese Drucke um 15·7% grösser als die wahren. Da eben die Zusammensetzung des in Versuch 1 bis 7 im Manometer enthaltenen Gasgemenges nicht bestimmt werden konnte, wurde für sie die Zusammensetzung $4NO_2 + O_2$ angenommen. Bei nicht vollständigem Zerfall im Manometer sind somit die wahren Drucke kleiner als die angegebenen, bei nur 50%igem Zerfall um 15·7% kleiner. Es sind die angegebenen Drucke in jedem Versuch mit einem konstanten Korrektionsfaktor kleiner als 1 zu versehen, dessen genauer Wert aber sich mangels Kenntnis des Pentoxydzerfallsgrades im Manometer nicht bestimmen lässt; aber dieser Faktor ist, weil der Zerfall bei 100° schnell seinen Grenzwert erreicht, konstant, und der Verlauf der Reaktion in Versuch 1 bis 7 bleibt daher trotzdem als richtig bestehen.

### a) Bemerkungen zu der Arbeit von Hirst und Rideal.

Die Ergebnisse der Arbeit von Hirst und Rideal (loc. cit.) lassen sich durch den in dieser Arbeit nachgewiesenen unvollständigen Zerfall des Pentoxyds bei kleinen Drucken erklären. Die Versuchsanordnung bei den Untersuchungen genannter Verfasser erlaubte nämlich nur die unmittelbare Bestimmung des entstandenen Sauerstoffdruckes, und die Differenz zwischen dessen Anfangs- und Endwert wurde als Mass für das vorhandene Pentoxyd benutzt. Blieb bei ihren Versuchen, wie anzunehmen ist, der Pentoxydzerfall ebenfalls unvollständig, so erklärt sich die von ihnen berechnete hohe Geschwindigkeit zwanglos aus dem Inrechnungsetzen einer zu kleinen Pentoxydkonzentration.

Für unvollkommenen Umsatz spricht ihre Tafel I (hier Tabelle 6), die eine Übersicht über ihre Versuche gibt.

Tabelle 6. Table 1 nach Hirst und Rideal.

| Expt. | $p_{(N_2O_5)}$ Initial | $p_{(Total)}$ | $k_{(uni)} \cdot 10^3$ Start | $k_{(uni)} \cdot 10^3$ End. | Remarks |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Temperature = 33·5° C | | | |
| 3 | 0·01 | 0·045 | 23·5 | 6·0 | |
| 5 | 0·139 | 0·180 | 16·0 | 11·9 | |
| 6 | 0·056 | 0·075 | 17·5 | 11·0 | |
| 10 | 0·099 | 0·115 | 14·7 | 6·5 | |
| 11 | 0·019 | 0·050 | 23·5 | 9·0 | |
| 12 | 0·143 | 0·170 | 12·8 | 5·9 | |
| 13 | 0·282 | 0·290 | 8·65 | — | Small irregular variations in unimolecular constant. Mean value quoted. |
| 14 | 0·260 | 0·300 | 7·89 | — | |
| 15 | 0·101 | 0·120 | 15·4 | 6·4 | Extra platinum in bulb. Surface of platinum increased by factor 3. |
| 16 | 0·072 | 0·095 | 16·9 | 8·0 | |
| 17 | 1·280 | 1·450 | 6·54 | — | With Macleod gauge. |
| 18 | 0·035 | 0·085 | 21·0 | 7·3 | Ditto. 0·05 mm $O_2$ ademitted at start. |
| 19 | 0·039 | 0·065 | 19·4 | 9·4 | |
| 21 | 0·138 | 0·220 | 9·0 | 7·5 | 0·028 mm oxygen present. |
| 22 | 0·071 | 0·080 | 16·8 | 9·2 | |
| 25 | 0·025 | 0·035 | 56·0 | 11·8 | Glasswool packed bulb. Insufficiently baked out. |
| 26 | 0·037 | 0·070 | 22·9 | 12·5 | Glasswool thoroughly cleaned and baked out. |
| | | Temperature = 43·8° C | | | |
| 28 | 0·084 | 0·095 | 52·0 | 28·8 | |
| 29 | 0·030 | 0·065 | 65·0 | 36·3 | Reaktion observed for first 40 minutes only. 0·007 mm $O_2$ present at start. |

Die Versuche oberhalb 0·25 mm, die normal verlaufen, zeigen vor Beginn der Messungen nur geringen Zerfall an; die Anfangsdrucke bei ihren Versuchen mit kleineren Konzentrationen aber zeigen (besonders Versuch 3, 11, 19 und 26) etwa 30%igen bis 50%igen Zerfall vor Beginn des Versuchs an. Nimmt man an, dass beim Einlassen des Pentoxyds in das Reaktionsgefäss bei diesen Versuchen ebenfalls wie bei den übrigen der gleiche Prozentsatz (höchstens 5%) zerfallen ist, so wird deutlich, dass ihr tatsächlicher Pentoxyddruck bedeutend grösser ist als der angegebene. Mit anderen Worten: von dem vorhandenen Pentoxyd ist nur ein kleiner Teil im Laufe des Versuchs zerfallen. Hirst und Rideal geben in ihrer Arbeit an, dass sie mehrere Versuche (nach der Tabelle 6 sind es zehn) nicht angeführt haben, weil sich in ihnen nur noch ein geringer Umsatz zeigte. Dies ist zu be-

dauern, denn wahrscheinlich sind diese Versuche gerade die typischen für das Verhalten des Pentoxydzerfalls bei kleinen Drucken.

Nachstehend seien Versuch 6 und 19 von Hirst und Rideal in Parallele gesetzt, zu Versuch 10 und 13 der unserigen. $k_{mon}$ ist bei diesen nur unter Verwertung der Sauerstoffdruckmessungen berechnet, also vollkommen analog der Rechnungsart von Hirst und Rideal.

Tabelle 7. Hirst und Rideal.

Versuch 6. Temperatur 33·5. $p_{N_2O_5} = 0{\cdot}0556$. $p_{O_2\ Anf} = 0{\cdot}0067$.

| $t$ | $p \cdot 10^4$ | $k_{mon} \cdot 10^3$ |
|---|---|---|
| 0 | 0 | — |
| 10 | 43 | 16·9 |
| 20 | 83 | 18·6 |
| 30 | 111 | 15·5 |
| 40 | 133 | 14·1 |
| 50 | 152 | 14·0 |
| 60 | 166 | 11·8 |
| Inf. | 278 | — |

Versuch 19. Temperatur 33·5. $p_{N_2O_5} = 0{\cdot}0386$. $p_{O_2\ Anf} = 0{\cdot}002$.

| $t$ | $p \cdot 10^4$ | $k_{mon} \cdot 10^3$ |
|---|---|---|
| 0 | 0 | — |
| 10 | 34 | 19·4 |
| 20 | 59 | 17·1 |
| 30 | 77 | 14·4 |
| 40 | 90·5 | 12·4 |
| 50 | 101·5 | 11·3 |
| 60 | 119·0 | 9·74 |
| Inf. | 193 | — |

Sprenger.

Versuch 10. Temperatur 37·5. $p_{N_2O_5} = 0{\cdot}00360$. $p_{O_2\ Anf} = 0{\cdot}00145$.

| $t$ | $p \cdot 10^4$ | $k_{mon} \cdot 10^3$ |
|---|---|---|
| 0 | 0 | — |
| 25 | 5·9 | 15·9 |
| 55 | 9·3 | 11·0 |
| 95 | 13·6 | 12·6 |
| 155 | 13·9 | 1·2 |
| Inf. | 18·0 | — |

Versuch 13. Temperatur 37·5. $p_{N_2O_5} = 0{\cdot}00552$. $p_{O_2\ Anf} = 0{\cdot}00180$.

| $t$ | $p \cdot 10^4$ | $k_{mon} \cdot 10^3$ |
|---|---|---|
| 0 | 0 | — |
| 15 | 4·1 | 17·0 |
| 46 | 10·6 | 12·2 |
| 91 | 14·2 | 7·87 |
| 151 | 16·3 | 4·80 |
| Inf. | 22·6 | — |

Der Vergleich der auf diese Weise dargestellten Versuchsergebnisse bringt diese zur vollkommenen Deckung. Versuch 10 und 13 zeigen auch, wie nach etwa 180 Minuten die Geschwindigkeit des Zerfalls steil abfällt. Die in Fig. 4 der Arbeit von Hirst und Rideal dargestellte Kurve (hier Fig. 4) zeigt, dass auch ihre Konstanten bei wachsendem Zerfall ebenfalls kleiner werden, als sie nach der geforderten Dushman-Ridealschen Beziehung sein müssten. Trägt man nämlich in diese Kurve noch ihren Versuch 19 und die übrigen in diesen Druckbereich fallenden Versuche auf, so weichen die Kurven für die aufgetragenen Versuchsergebnisse alle in Richtung einer zu

starken Verkleinerung der Konstanten mit steigendem Druck von der theoretischen Kurve ab und lassen später einen Geschwindigkeitssturz wie bei Versuch 10 und 13 erwarten. Leider lassen die von den Autoren mitgeteilten Versuchsdaten den weiteren Verlauf der Geschwindigkeit nicht erkennen, da sie nicht über 60 Minuten hinausgehen.

Alle Tatsachen sprechen also dafür, dass die Versuche von Hirst und Rideal denselben Verlauf zeigten, wie die in dieser Arbeit angeführten, und dass die Verfasser die Ergebnisse ihrer Versuche falsch interpretiert haben.

Fig. 4.

### b) Deutung der Versuchsergebnisse.

Das Aufhören des Stickstoffpentoxydzerfalls wird verständlich, wenn man einen Kettenmechanismus annimmt und die Beobachtungen berücksichtigt, die Semenoff und seine Mitarbeiter bei der Oxydation von Phosphordampf[1]) und Schwefeldampf[2]) durch Sauerstoff bei sehr kleinen Drucken gemacht haben.

Aus unseren Versuchen folgt, dass in den meisten Fällen nach dem Einströmen in das Reaktionsgefäss zunächst eine Reaktion statthat, die dann aber allmählich aufhört, einschläft. Wann dies geschieht, ist einigermassen zufällig, jedenfalls aber durchaus nicht vom Druck abhängig, wie die Versuche bei $^{1}/_{100}$ mm und $^{5}/_{100}$ mm zeigen. Nun hat aber bei dem Aufenthalt im Vorraum immer eine gewisse Zersetzung stattgefunden, allerdings besonders an der räumlich begrenzten Abschmelzstelle. Wir nehmen nun an, wie Semenoff in Ausführung der von Christiansen und Kramers (loc. cit.) gegebenen Idee der Reaktionsketten es tut, dass im reaktionsfähigen Pentoxyd gewisse wenige aktive Zentren vorhanden sind. Von diesen aus verbreitet sich

[1]) Z. Physik **39**, 547. 1926. **46**, 109. 1927. [2]) Z. Physik **48**, 571. 1928.

die an ihnen stattfindende Reaktion, indem die in den Reaktionsprodukten aufgehäufte Energie auf die Molekeln des Pentoxyds übertragen wird; bei kleinen Drucken wird dann ein Teil dieser energiereichen Reaktionsprodukte an die Gefässwände gelangen und dort ihren Energieüberschuss abgeben. Das würde die Versuche verständlich machen: Das Pentoxyd des Vorraums, das dort unter erheblichen Drucken (8 bis 30 mm) stand, enthielt noch einige aktive Zentren, allerdings aber in unregelmässiger Menge. Diese Zentren wirken sich im Reaktionsgefäss noch aus, aber ihre Folgezentren geraten mehr und mehr an die Wand und werden dort unwirksam.

Hierbei können die energiereichen Zentren Molekeln der uns geläufigen Stoffe sein, die einen hohen Energieinhalt haben, oder besonders reaktionsfähige Molekeln von instabilen Zwischenstoffen. — Stoffkette oder Energiekette — diese Frage soll vorläufig noch offen bleiben. Jedenfalls sprechen die Versuche durchaus für das Vorliegen von Reaktionsketten, und der Widerspruch des zu geschwinden Zerfalls des Pentoxyds gegen die Theorie der monomolekularen Reaktion wird hierdurch behoben.

Bei der sich im Gang befindlichen weiteren Fortsetzung der Versuche wird erstrebt, dass sie streng reproduzierbar verlaufen, um dann zu ermitteln, nach welchem Gesetz die Geschwindigkeit abklingt, wie dies von den Gefässwänden abhängt und wie es durch Zusatz von Fremdgasen beeinflusst werden kann.

## Zusammenfassung.

1. Nach Betrachtungen über den Mechanismus des Stickstoffpentoxydzerfalls bei normalen Drucken wird durch Versuche gezeigt, dass Stickpentoxyd mit Stickmonoxyd bzw. Sticktrioxyd praktisch momentan reagiert.

2. Es wird hieraus in Übereinstimmung mit Daniels und Busse gefolgert, dass der Primärvorgang des Pentoxydzerfalls nach

$$N_2O_5 = N_2O_3 + O_2$$

erfolgt, und dass durch die Sekundärreaktionen

$$N_2O_3 + N_2O_5 = 4NO_2 \leftrightarrows 2N_2O_4$$

bzw.

$$NO + N_2O_5 = 3NO_2 \leftrightarrows 1^1/_2 N_2O_4$$

der bekannte Bruttozerfallsvorgang

$$2N_2O_5 = O_2 + 4NO_2 \leftrightarrows 2N_2O_4$$

bewirkt wird.

3. Es werden Versuche über den Zerfall von Pentoxyd bei Drucken zwischen $^1/_{100}$ und $^5/_{100}$ mm mitgeteilt, nach denen die Reaktion nicht mehr normal verläuft. Die Reaktion beginnt, wenn Pentoxyd aus einem kleinen Vorratsgefäss mit etwa 15 mm Druck in ein grösseres zu einigen Hundertstel Millimetern überströmt mit undefinierter, der normalen monomolekularen ähnlichen Geschwindigkeit, aber sie schläft dann ein.

4. Im Vergleich mit diesen Versuchen werden die Ergebnisse der Arbeit von Hirst und Rideal diskutiert und gedeutet.

5. Es wird aus der Gesamtheit der Beobachtungen der Schluss gezogen, dass die Zersetzung des Pentoxyds eine Kettenreaktion ist.

---

Die Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Bodenstein ausgeführt, dem ich für seine Ratschläge bei ihrer Durchführung und sein stetes Interesse zu grossem Danke verpflichtet bin.

Berlin, Physikal.-Chem. Institut der Universität.

---

# Über die Reaktion zwischen Stickstoffpentoxyd und Ozon.

Von

Hans Joachim Schumacher und Gerhard Sprenger.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 6. 28.)

## Einleitung.

Bei der Untersuchung des thermischen Zerfalls von Stickpentoxyd zeigte es sich, dass zwischen Stickpentoxyd und Ozon schon bei Zimmertemperatur eine Reaktion statthat. Dieselbe verläuft unter Druckvermehrung, und zwar ist die Druckänderung pro Zeiteinheit eine erheblich grössere, als der Summe des Eigenzerfalls von Stickpentoxyd und von Ozon entspricht. Die entsprechenden Messungen mit reinem $N_2O_5$ allein und Ozon allein ergaben beim Stickpentoxyd dieselben Konstanten, wie sie bei Daniels und Johnston[1]) angegeben sind, während das Ozon bei Zimmertemperatur auch in grossen Konzentrationen sich praktisch beständig erwies. Über die Kinetik der Reaktion zwischen $N_2O_5$ und Ozon finden sich in der Literatur keine direkten Angaben. Daniels, Wulf und Karrer[2]) fanden zwar, dass sich Stickpentoxyd, das durch Oxydation von Stickdioxyd mit Ozon dargestellt wurde, und das noch kleine Mengen Ozon enthält, langsamer zersetzt als Stickpentoxyd, das frei von Ozon ist. Tolman und White[3]) dagegen beobachteten bei Gegenwart von Ozon eine starke Beschleunigung des $N_2O_5$-Zerfalls. Wir werden auf diese Angaben an einer späteren Stelle noch genauer eingehen.

## I. Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit.

### a) Apparatur.

Als Reaktionsgefäss diente eine Quarzkugel ($R$) von etwa 1·3 Liter Inhalt (siehe Fig. 1). Ihr Ansatz aus 4 mm Quarzrohr stand durch eine Quarzcapillare in direkter Verbindung mit dem Bodensteinmanometer ($M$); ein T-Stück führte durch den Quarzglasschliff $S$ und das Ausfriergefäss $A$ zu den Messingmembranventilen $V_1$ und $V_2$. Die Leitungen vom Gefäss $A$ bis zu den Ventilen bestand aus 1 mm-

---

1) Daniels und Johnston, J. Amer. Chem. Soc. 43, 1, 53. 1921. 2) Daniels, Wulf und Karrer, J. Amer. Chem. Soc. 44, 2402. 1922. 3) Tolman und White, J. Chem. Soc. London 47, 1240. 1925.

Capillaren. Die Kupferrohre der Ventile waren mit den Glascapillaren verschmolzen, so dass also im ganzen Reaktionsraum organische Substanz nicht enthalten war, die eine Reaktion katalysieren konnte. Das Reaktionsgefäss stand in einem Wasserthermostaten, der elektrisch geheizt wurde. Das Ventil $V_1$ führte zu den Entwicklungsgefässen für

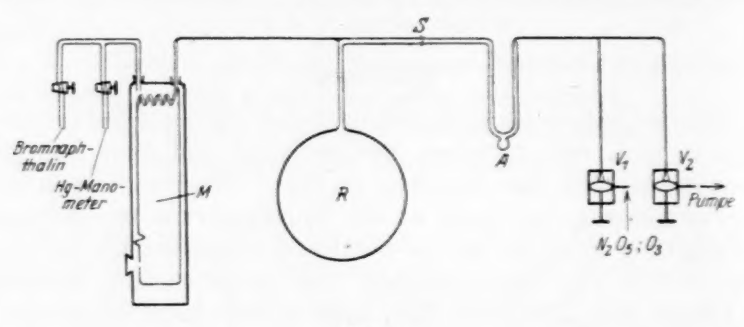



Fig. 1.

Stickoxyd und Ozon, $V_2$ zum Pumpensystem. Das Quarzmanometer $M$ konnte mit einem Quecksilbermanometer und auch mit einem Bromnaphthalinmanometer auskompensiert werden, so dass man auch kleine Drucke bequem messen konnte, da die Einstellung auf Null erheblich genauer war als die Ablesung des $Hg$-Manometers.

### b) Darstellung der Gase.

Das Ozon wurde aus Sauerstoff mittels der stillen elektrischen Entladung dargestellt, das Stickpentoxyd durch Einwirkung von Ozon auf Stickoxyd.

Ozon: Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus 33%iger Kalilauge hergestellt, zur Reinigung von mitgeführtem Wasserstoff durch auf 200° erhitzten Palladiumasbest und zur Trocknung durch mehrere Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und über einige Rohre mit Phosphorpentoxyd geleitet. Nunmehr gelangte er durch drei hintereinander geschaltete Siemensröhren von je 45 cm Länge, die mit Wechselstrom von 500 Perioden und 8000 Volt Spannung betrieben wurden. Auf diese Weise erhielt man etwa 8%iges Ozon. Das Ozon-Sauerstoffgemisch wurde in flüssiger Luft kondensiert und nach dem Verfahren von Riesenfeld und Schwab[1]) konzentriert, indem

---

[1]) Riesenfeld und Schwab, Berl. Ber. 55, 2088. 1922.

der Sauerstoff zunächst mit der Wasserstrahl-, später mit der Diffusionspumpe abgepumpt wurde. Man erhält so leicht über 90%iges Ozon.

Stickpentoxyd: Stickpentoxyd wurde durch Eintropfen von Quecksilber in eine Lösung von Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und hierzu verdünntes Ozon (konzentriertes, reagiert explosionsartig) gegeben, bis das anfänglich sich durch Stickdioxydbildung braun färbende Gemisch wieder farblos geworden war. Das gebildete Stickpentoxyd wurde sodann in Alkohol-Kohlensäure kondensiert und der Sauerstoff und das überschüssige Ozon mit der Diffusionspumpe abgepumpt.

### c) Füllung der Apparatur.

Zunächst wurde eine bestimmte Menge $N_2O_5$ in die Apparatur gegeben und der Druck abgelesen. Da während des Einfüllens sicherlich schon ein paar Prozent zerfallen waren, diente diese Messung nur zur angenäherten Bestimmung der $N_2O_5$-Konzentration. Die wahre Konzentration wurde nach Ablauf der Reaktion durch Ausfrieren des entstandenen $N_2O_4$ in Kohlensäure-Alkohol, Abpumpen des Sauerstoffs und darauffolgende Druckmessung des wieder verdampften Gases bestimmt. Bei der Berechnung der $N_2O_5$-Konzentration aus diesem Drucke wurde das $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$-Gleichgewicht nach den Angaben von Bodenstein[1]) berücksichtigt. Nach dem Einlassen des $N_2O_5$ wurde Ozon ebenfalls durch Ventil $V_1$ zugegeben und der Druck bestimmt. Die Ozonkonzentration lässt sich aus dem nach Ablauf der Reaktion sich einstellenden Enddruck berechnen: die Druckzunahme, vermindert um die durch den Zerfall des Stickpentoxyds hervorgerufene Druckänderung, ergibt die halbe Ozonkonzentration.

### d) Die Versuche.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung wurden Versuche mit verschiedenen Konzentrationen von Stickpentoxyd und Ozon bei mehreren Temperaturen ausgeführt. Es ergab sich hierbei, dass sich der Reaktionsverlauf in erster Annäherung als eine bimolekulare Reaktion zwischen Stickpentoxyd und Ozon beschreiben lässt. Es ist also:

$$+\frac{dp}{dt} = k[N_2O_5] \cdot [O_3].$$

[1]) Bodenstein, Z. physikal. Chem. **100**, 68. 1922.

Solange noch Ozon im Gasgemisch vorhanden ist, kommt die gesamte Druckänderung auf Rechnung des zerfallenen Ozons und die Stickpentoxydkonzentration bleibt konstant, da die Rückoxydation des $N_2O_4$ durch Ozon sehr schnell erfolgt. Wir können also schreiben:

$$-\frac{dO_3}{dt} = k[N_2O_5][O_3] \tag{1}$$

und da für jeden Versuch $[N_2O_5]$ konstant bleibt:

$$-\frac{dO_3}{dt} = k' \cdot [O_3], \tag{2}$$

wobei $k' = k \cdot [N_2O_5]$ ist.

In den folgenden Versuchsreihen sind die Konstanten nach der integrierten Form dieser Gleichung von Punkt zu Punkt berechnet worden:

$$k' = \frac{2{\cdot}303}{t_2 - t_1} \log \cdot \frac{c_1}{c_2} \cdot \tag{3}$$

Wie man aus den Tabellen ersieht, steigen diese Konstanten gegen Ende der Reaktion etwas an. Es wird dies durch den monomolekularen Eigenzerfall des $N_2O_5$ bedingt[1]). Besonders gegen Ende der Reaktion, wo die Geschwindigkeit des bimolekularen Zerfalls gering ist, tritt diese Nebenreaktion mehr in den Vordergrund. Man darf also zur Berechnung der Konstanten nicht mit der Gesamtdruckzunahme rechnen, sondern muss diese korrigieren. Die Geschwindigkeit des $N_2O_5$-Zerfalls ist durch die Arbeiten von Daniels und seinen Schülern bestimmt worden. Sie haben zwar ihr Stickpentoxyd aus Phosphorpentoxyd und Salpetersäure nach dem Verfahren von Daniels und Bright[2]) dargestellt, doch konnten wir zeigen, dass das nach der oben angegebenen Methode gewonnene $N_2O_5$ mit derselben Geschwindigkeit zerfällt. Bei diesem Zerfall tritt eine Druckvermehrung um das $1^1/_2$fache auf (wenigstens solange das Gleichgewicht $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ noch zu vernachlässigen ist). Wir haben aus Gründen, auf die wir an einer späteren Stelle noch näher einzugehen haben, gerechnet, dass zur Rückoxydation einer zerfallenen $N_2O_5$-Molekel zwei Ozonmolekeln gebraucht werden, dass also der Druck nur auf das Doppelte steigt. Die Konstanten $k''$ sind unter dieser Annahme berechnet worden. Die

---

[1]) Daniels und Johnston, loc. cit. [2]) Daniels und Bright, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 1131. 1921.

Korrektion fällt naturgemäss für den grössten Teil der Reaktion, nämlich solange die bimolekulare Reaktion die monomolekulare stark überwiegt, nur sehr wenig ins Gewicht. In den folgenden Tabellen bedeutet: $t$ die Zeit in Minuten, $T$ die Temperatur in Celsiusgraden, $P$ total den Gesamtdruck in Millimeter Bromnaphthalin oder Quecksilber, $N_2O_5$ die Anzahl Millimeter Quecksilber von $N_2O_5$, $O_3$ die Anzahl Millimeter Bromnaphthalin bzw. Quecksilber von Ozon. $k'$ und $k''$ sind die oben angegebenen Konstanten. $k = \frac{k''}{N_2O_5}$, hierbei ist $N_2O_5$ in Millimeter $Hg$ bei 0° ausgedrückt.

Als Mittelwert der Konstanten bei 20° ergibt sich $1{\cdot}32 \cdot 10^{-3}$, als Mittelwert der Versuche bei 36·5° $10{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$, wobei die Zeit in Minuten und die Konzentration in Millimeter $Hg$ bei 0° angegeben ist. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion berechnet sich hiernach zu $\sqrt[1{\cdot}65]{\frac{10{\cdot}4}{1.32}} = 3{\cdot}5$ für 10° bei 20 bis 40° C. Das entspricht einer Aktivierungswärme von etwa 22000 cal. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich dann darstellen durch

$$\frac{dC}{dt} = 8{\cdot}7 \cdot 10^{15} e^{-\frac{22000}{RT}} \cdot C_1 C_2,$$

wobei die Konzentration in Mol/Liter und die Zeit in Sekunden gemessen ist.

Tabelle 1.

$P$ total = 672 mm Bromnaphthalin. $T$ = 20° C. $N_2O_5$ = 26·7 mm Hg. $O_3$ = 208 mm.

| $t$ | $P$ | $k' \cdot 10^2$ | $k'' \cdot 10^2$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 672·0 | | |
| 2·2 | 678·0 | 2·86 | 2·78 |
| 5 | 686·8 | 3·38 | 3·03 |
| 8·0 | 694·0 | 2·76 | 2·63 |
| 11·0 | 702·8 | 2·99 | 2·65 |
| 14·0 | 709·9 | 3·32 | 3·04 |
| 17·0 | 716·5 | 3·39 | 3·11 |
| 20·0 | 723·3 | 3·62 | 3·28 |
| 23·0 | 729·4 | 3·91 | 3·52 |
| 26·0 | 734·5 | 3·65 | 3·84 |
| 29·0 | 739·5 | 4·04 | 3·55 |
| 35·0 | 747·8 | 4·00 | 3·48 |
| 38·0 | 751 | 3·79 | 3·14 |
| 45·0 | 757·3 | 3·68 | 2·99 |

$k''$ Mittel = $3{\cdot}10 \cdot 10^{-2}$, $k = 1{\cdot}24 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle 2.

$P$ total = 491·5 mm Bromnaphthalin. $T$ = 20° C. $N_2O_5$ = 11·7 mm Hg. $O_3$ = 263 mm.

| $t$ | $P$ | $k' \cdot 10^2$ | $k'' \cdot 10^2$ |
|---|---|---|---|
| | 491·5 | | |
| 10 | 510·4 | 1·55 | 1·50 |
| 20 | 527·8 | 1·71 | 1·64 |
| 30 | 542·4 | 1·66 | 1·61 |
| 40 | 555·0 | 1·71 | 1·64 |
| 50 | 566·1 | 1·77 | 1·71 |
| 60 | 575·5 | 1·80 | 1·71 |
| 70 | 585·0 | 1·73 | 1·61 |
| 80 | 589·8 | 1·87 | 1·71 |
| 90 | 594·3 | 1·82 | 1·64 |
| 100 | | | |

$k''$ Mittel = $1{\cdot}63 \cdot 10^{-2}$, $k = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle 3.

$P$ total = 174·1 mm $Hg$. $T$ = 20° C. $N_2O_5$ = 24·9 mm. $O_3$ = 92·2 mm.

| $t$ | $P$ | $k' \cdot 10^2$ | $k'' \cdot 10^2$ |
|---|---|---|---|
| | 174·1 | | |
| 4 | 179·2 | 2·94 | 2·94 |
| 7·83 | 187·7 | 2·33 | 2·32 |
| 11·41 | 186·3 | 2·82 | 2·79 |
| 15·66 | 190·0 | 2·72 | 2·68 |
| 19·49 | 192·6 | 2·36 | 2·31 |
| 24·32 | 196·2 | 2·91 | 2·84 |
| 28·74 | 199·1 | 2·91 | 2·79 |
| 33·99 | 202·2 | 3·02 | 2·93 |
| 39·99 | 205·2 | 3·04 | 2·93 |
| 46·75 | 207·9 | 2·96 | 2·82 |
| 53·42 | 210·7 | 3·37 | 3·24 |
| 78·17 | 215·8 | 3·12 | 2·91 |

$k''$ Mittel = $2{\cdot}80 \cdot 10^{-2}$, $k = 1{\cdot}21 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle 4.

$P$ total = 72·5 mm $Hg$. $T$ = 20° C. $N_2O_5$ = 9 mm. $O_3$ = 54·2 mm.

| $t$ | $P$ | $k' \cdot 10^2$ | $k'' \cdot 10^2$ |
|---|---|---|---|
| | 72·5 | | |
| 6·5 | 74·6 | 1·24 | 1·22 |
| 24·5 | 79·5 | 1·22 | 1·19 |
| 33·0 | 81·4 | 1·19 | 1·14 |
| 42·75 | 83·3 | 1.13 | 1·10 |
| 61·0 | 86·3 | 1·13 | 1·08 |
| 70·0 | 87·6 | 1·13 | 1·09 |
| 87·0 | 89·9 | 1·25 | 1·20 |
| 123 | 93·2 | 1·15 | 1·10 |

$k''$ Mittel = $1{\cdot}09 \cdot 10^{-2}$, $k = 1{\cdot}30 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle 5.

$P$ total $= 180{\cdot}1$ mm $Hg$. $T = 20°$ C. $N_2O_5 = 8$ mm. $O_3 = 152{\cdot}4$ mm.

| $t$ | $P$ | $k' \cdot 10^2$ | $k'' \cdot 10^2$ |
|---|---|---|---|
| | 180·1 | | |
| 4 | 183·1 | 1·01 | 1·01 |
| 7·92 | 185·7 | 0·92 | 0·92 |
| 12·0 | 188·6 | 1·03 | 1·02 |
| 16·83 | 191·5 | 0·91 | 0·90 |
| 21·5 | 193·9 | 0·81 | 0·80 |
| 28·5 | 197·4 | 0·83 | 0·82 |
| 35·25 | 201·0 | 0·94 | 0·93 |
| 43·0 | 204·5 | 0·84 | 0·83 |
| 49·92 | 207·6 | 0·89 | 0·88 |
| 59·0 | 211·6 | 0·94 | 0·93 |
| 67·25 | 214·9 | 0·93 | 0·92 |
| 75·5 | 218·1 | 0·98 | 0·96 |
| 86·5 | 221·9 | 0·95 | 0·94 |
| 98·25 | 225·4 | 0·91 | 0·90 |

$k''$ Mittel $= 0{\cdot}93 \cdot 10^{-2}$, $k = 1{\cdot}26 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle 6.

$P$ total $= 132{\cdot}1$ mm $Hg$. $T = 36{\cdot}5°$ C. $N_2O_5 = 7{\cdot}2$ mm. $O_3 = 55{\cdot}6$ mm.

| $t$ | $P$ | $k' \cdot 10^2$ | $k'' \cdot 10^2$ |
|---|---|---|---|
| | 132·1 | | |
| 4·25 | 139·3 | 7·05 | 6·95 |
| 9·25 | 145·3 | 6·87 | 6·80 |
| 13·50 | 149·0 | 6·90 | 6·85 |
| 18·30 | 152·0 | 6·66 | 6·51 |
| 27·25 | 155·7 | 7·10 | 6·85 |
| 36·75 | 157·7 | 6·99 | 6·50 |
| 56·50 | 159·4 | 7·42 | 6·58 |

$k''$ Mittel $= 6{\cdot}72 \cdot 2{\cdot}10^{-2}$, $k = 10{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$.

## II. Diskussion der Ergebnisse.

Aus diesen Versuchen, bei denen die Stickpentoxydkonzentration im Verhältnis 1 : 4 und die Ozonkonzentration im Verhältnis 1 : 20 geändert ist, geht mit Sicherheit hervor, dass, solange noch grössere Mengen Ozon vorhanden sind (etwa über 5 mm $Hg$), zwischen Stickpentoxyd und Ozon eine bimolekulare Reaktion statthat. Hierfür sprechen auch Versuche von Tolman und White [1]), die grössere Mengen von Stickpentoxyd und Ozon gemischt haben und den Zeitpunkt bestimmten, in dem Braunfärbung durch gebildetes $NO_2$ auftrat. Diese Zeit verglichen mit der, die man erhält, wenn man nur einen monomolekularen $N_2O_5$-Zerfall annimmt, also den Ozonverbrauch lediglich

[1]) Tolman und White, loc. cit.

auf Konto der Oxydation der hierbei entstehenden Stickoxyde setzt, ist erheblich kürzer, so dass man annehmen muss, dass auch das $N_2O_5$ mit dem Ozon unter Ozonverbrauch reagiert. Berechnet man diese Zeiten mit den von uns angegebenen Konstanten, so stimmen die berechneten mit den gefundenen Werten nur der Grössenordnung nach überein. Die berechneten Werte sind durchweg grösser als die beobachteten. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da einmal die Konzentrationsbestimmungen von TOLMAN und WHITE[1]) nicht sehr genau sind, vor allen Dingen aber, weil anzunehmen ist, dass ihr Ozon nicht rein ist, sondern einen Eigenzerfall besitzt, der bekanntlich[2]) nur durch besondere Reinigungsmassnahmen klein zu halten ist. Der von ihnen verwendete Sauerstoff ist nicht besonders gereinigt. Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, dass das Ozon bereits bei Zimmertemperatur einen katalytischen Eigenzerfall hat[3]), den auch die Verfasser nebenbei erwähnen. Im folgenden ist die Tabelle aus der Arbeit von WHITE und TOLMAN[4]) angegeben.

Table 1. Retardation by Ozone.

| Temperatur | $p\,N_2O_5$ | $p\,O_3$ WULF-TOLMAN | $t$ (calc.) | $t$ (obs.) | $t$ (ber.) Verfasser |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 8·2 | 20·2 | 2370 | 105 | 231 |
| 20 | 1·33 | 19·3 | 14100 | 399 | 1400 |
| (20 | 17·5 | 9·6 | 532 | 14 | 80) |
| 20 | 2·52 | 15·9 | 6130 | 300 | 684 |
| 20 | 3·56 | 24·2 | 6610 | 235 | 682 |
| 20 | 4·70 | 22·5 | 4650 | 186 | 417 |
| 20 | 21·0 | 16·4 | 754 | 60 | 83 |
| 20 | 1·04 | 36·6 | 34200 | 510 | 2200 |
| 20 | 9·85 | 24·8 | 2440 | 125 | 206 |
| 20 | 4·27 | 23·6 | 5360 | 210 | 470 |
| 20 | 5·89 | 23·9 | 3940 | 183 | 344 |
| 25 | 17·8 | 18·6 | 502 | 50 | 55 |
| 25 | 2·48 | 32·4 | 6000 | 215 | 478 |
| 35 | 2·95 | 19·2 | 794 | 75 | 96 |

Hierbei bedeutet Temp. die Temperatur in Celsiusgrad, $pN_2O_5$ und $pO_3$ den Anfangsdruck der betreffenden Gase in Millimeter $Hg$, $t$ (obs.) die Zeit vom Beginn der Reaktion bis zum Auftreten der ersten roten $NO_2$-Dämpfe. $t$ (calc.) ist die nach folgender Gleichung berechnete Zeit $t = \frac{pO_3}{k_T p N_2O_5}$ Min. Die Verfasser haben also angenommen, dass pro

[1]) TOLMAN und WHITE, loc. cit. [2]) RIESENFELD und BOHNHOLTZER, Z. physikal. Chem., Cohen-Festband 241. 1927. [3]) Vgl. z. B. WULF und TOLMAN, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1183. 1927. [4]) WHITE und TOLMAN, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 1252. 1925.

zerfallenes $N_2O_5$ nur 1 Molekel $O_3$ zur Rückoxydation gebraucht wird. Diese Annahme lässt sich durch etwa folgendes Schema deuten:

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2 \quad (1)$$

$$N_2O_3 + N_2O_5 \rightarrow 4\,NO_2 \quad (2)$$

$$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

$$N_2O_4 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2. \quad (3)$$

Es ist jedoch möglich, dass eine andere Reaktion statthat, nämlich:

$$N_2O_3 + O_3 \rightarrow N_2O_4 + O_2. \quad (4)$$

In diesem Falle werden für eine zerfallene $N_2O_5$-Molekel zwei $O_3$-Molekeln verbraucht.

Man darf wohl annehmen, dass beide Reaktionen (2) wie (4) stattfinden. Welche Reaktion vorherrscht, wird davon abhängen, ob die $N_2O_5$- oder die $O_3$-Konzentration überwiegt.

Bei der Berechnung der Korrektionen für die Konstanten unserer Versuche haben wir den ungünstigsten Fall angenommen, nämlich den, dass zwei $O_3$ auf ein zerfallenes $N_2O_5$ kommen. Die Korrektionen betragen aber auch dann nur einige Prozente. Voraussetzung für die Annahmen über die Rückoxydation der Zerfallsprodukte des $N_2O_5$ ist stets, dass die Angabe von Daniels, Wulf und Karrer[1]) richtig ist, dass zur Oxydation von $2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ nur ein $O_3$ gebraucht wird.

Der Verbrauch des Ozons bei Gegenwart von $N_2O_5$ geht nach unserer Ansicht nach folgender Gleichung vonstatten:

$$-\frac{dO_3}{dt} = k[N_2O_5]\cdot[O_3] + 2k'[N_2O_5],$$

hierbei ist $k$ die bimolekulare Konstante der Reaktion zwischen $N_2O_5$ und $O_3$, und $k'$ die Konstante des monomolekularen Eigenzerfalls von $N_2O_5$ nach Daniels und Johnston.

$$k_{20^\circ} = 1{\cdot}32\cdot 10^{-3};\quad k'_{20^\circ} = 1{\cdot}26\cdot 10^{-3}.$$

Integriert erhält man:

$$\frac{2{\cdot}303}{k[N_2O_5]}\log\frac{k[N_2O_5]\cdot[O_3]^{\mathrm{I}} + 2k'[N_2O_5]}{k[N_2O_5]\cdot[O_3]^{\mathrm{II}} + 2k'[N_2O_5]} = t_{\mathrm{II}} - t_{\mathrm{I}}.$$

Es sei $[O_3]^{\mathrm{II}} = 0$, dann erhält man:

$$t_{\mathrm{II}} - t_{\mathrm{I}} = \frac{2{\cdot}303}{k[N_2O_5]}\log\left(\frac{k}{2k'}[O_3] + 1\right),$$

[1]) Daniels, Wulf und Karrer, loc. cit.

wobei dann $t_2 - t_1$ die Zeit angibt, nach der $NO_2$ auftreten soll. In der Tabelle bedeutet $t$ (ber.) diese Zeit. Wie schon angegeben, sind diese $t$ (ber.) stets grösser als die $t$ (obs.), was sich aber zwanglos mit dem katalytischen Eigenzerfall des Ozons erklären lässt. Für die Richtigkeit unserer Annahmen spricht besonders die Tatsache, dass die $t$ (ber.) und die $t$ (obs.) um so besser übereinstimmen, je grösser die $N_2O_5$-Konzentration ist und je höher die Temperatur ist. In beiden Fällen tritt nämlich die bimolekulare Reaktion gegenüber dem Eigenzerfall des Ozons, der sicher einen kleinen Temperaturkoeffizienten hat, mehr in den Vordergrund. Versuch 3 bei Tolman und White, der aus dieser Regel herausfällt, ist sicher falsch, wie man auch durch Vergleich mit analogen Versuchen ersieht.

Welche Reaktion bei kleinen Ozonkonzentrationen statthat, lässt sich aus unseren Versuchen nicht ersehen. Es ist natürlich möglich und sogar wahrscheinlich, dass lediglich die hier gemessene bimolekulare Reaktion und daneben, mit abnehmender Ozonkonzentration in ständig wachsendem Masse, der monomolekulare $N_2O_5$-Zerfall statthaben. Das Ozon müsste dann verhältnismässig schnell verbraucht werden, nämlich bei geringem Ozongehalt nach Massgabe des $N_2O_5$-Zerfalls, wenn man die bimolekulare Reaktion bei kleinen Ozondrucken vernachlässigt, was man sicher tun kann, und man annimmt, dass Ozon mit den Zerfallsprodukten des $N_2O_5$ schnell reagiert. Es ist bekannt, und wir haben es auch häufig feststellen können, dass Ozon mit $NO$ und $NO_2$ bzw. $N_2O_4$ sehr schnell reagiert. Daniels, Wulf und Carrer[1]) haben nun den Zerfall des $N_2O_5$ bei Gegenwart von wenig Ozon untersucht, indem sie die Zeit bestimmten, nach der eine Braunfärbung der Gase auftrat, einmal bei reinem $N_2O_5$ und dann bei Gegenwart geringer Mengen Ozon. Sie fanden, dass bei Anwesenheit von Ozon die Braunfärbung erheblich später auftrat, als man vermuten sollte, wenn man dem Ozon nur eine oxydative Wirkung zuschreibt, da es in diesem Falle sehr bald verbraucht sein müsste. Man müsste hiernach annehmen, dass das Ozon eine hemmende Wirkung auf den monomolekularen Stickpentoxydzerfall hat. Sind die Versuche von Daniels, Wulf und Karrer richtig, so folgt für unsere Untersuchungen, dass die Korrektionen, die den monomolekularen $N_2O_5$-Zerfall während der Reaktion berücksichtigen, in Wegfall geraten. Da die Korrektionen jedoch nur wenige Prozente ausmachen, würde hier-

[1]) Daniels, Wulf und Karrer, loc. cit.

durch nichts an unseren Resultaten geändert. Die Resultate von WHITE und TOLMAN wären dann durch einen sehr starken katalysierten Eigenzerfall des Ozons zu erklären. Da die Versuche von DANIELS, WULF und CARRER jedoch nicht genügend sichergestellt sind und sie für die Theorie der monomolekularen Reaktionen von beträchtlicher Bedeutung sind, insbesondere für die Frage, ob der $N_2O_5$-Zerfall eine Kettenreaktion ist oder nicht, haben wir die Untersuchung dieses Problems in Angriff genommen.

Unabhängig davon aber kann schon jetzt die Frage erörtert werden, nach welchem Schema das Ozon mit dem Stickpentoxyd reagiert.

Stellen wir zunächst die Geschwindigkeit unserer Reaktion nach der bereits von ARRHENIUS und später von HERZFELD angegebenen Form dar.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion zweiter Ordnung, die ohne Kette verläuft, lässt sich ganz allgemein durch eine Gleichung von folgender Form darstellen:

$$\frac{dC}{dt} = Z e^{-\frac{A}{RT}} C_1 C_2,$$

$A$ ist hierbei die Aktivierungswärme und $Z$ die aus der kinetischen Gastheorie bekannte Stosszahl. Sie beträgt für Zimmertemperatur in unseren Einheiten $10^{10}$ bis $10^{11}$. Unsere Geschwindigkeit müsste sich also darstellen lassen durch:

$$\frac{dC}{dt} = 10^{11} e^{-\frac{22000}{RT}} C_1 C_2 .$$

Wie schon oben angegeben, erhalten wir aber:

$$\frac{dC}{dt} = 8{\cdot}7 \cdot 10^{15} e^{-\frac{22000}{RT}} C_1 C_2 .$$

$Z$ weicht also von dem berechneten Wert um den Faktor $10^5$ ab. Eine derartig grosse Abweichung lässt sich nur durch die Annahme einer Kettenreaktion oder durch einen vergrösserten Molekeldurchmesser[1]) erklären.

Die Annahme einer Kette lässt noch zwei Möglichkeiten offen betreffs Fortführung der Reaktion, nämlich die „Stoffkette“ und die „Energiekette“. Man spricht von einer Stoffkette, wenn während der Reaktion ein Zwischenprodukt auftritt, das infolge seiner grossen chemischen Reaktionsfähigkeit mit den Ausgangsstoffen weiter reagiert, dabei aber ständig nachgebildet wird, so dass also auf diese Weise

---

[1]) Siehe G. KORNFELD, Z. physikal. Chem. **131**, 97. 1927.

eine „Kette" entsteht. Eine Energiekette hat man dann vor sich, wenn bei der Reaktion eine angeregte, energiereiche Molekel entsteht, die dann weiterhin den Anlass zum Fortlaufen der Reaktion gibt.

Trat bei unserer Reaktion ein Zwischenprodukt auf, so war sicher, dass es sehr unbeständig und nur in geringer Konzentration vorhanden war. Es war also nicht wahrscheinlich, dieses auf chemischem Wege identifizieren oder auch nur sicherstellen zu können.

Wir beschlossen deshalb, das $N_2O_5$-$O_3$-Gemisch spektroskopisch zu untersuchen.

### III. Spektroskopische Untersuchungen des $N_2O_5$—$O_3$-Gemisches.

Für die spektroskopischen Untersuchungen verwendeten wir ein Gefäss wie es Fig. 2 darstellt. Es bestand im wesentlichen aus zwei Glasröhren mit planen Wänden. Die Rohre hatten einen Durchmesser von 30 mm und eine Länge von 15 bzw. 7 cm. Sie besassen die gleiche Längsachse und waren durch ein Zerschlageventil miteinander verbunden. Oben und unten war je ein Ansatz von 5 mm Glasrohr an gebracht. Der obere $Z_1$ bzw. $Z_2$ wurde an die Apparatur geschmolzen, der untere diente zur Kondensation von Ozon bzw. Stickpentoxyd. Bei der Füllung wurde zunächst evakuiert, dann in das kleinere Gefäss Ozon kondensiert und dieses auf die eingangs angegebene Weise konzentriert, dann wurde der obere Ansatz ($Z_1$) abgeschmolzen. Hierauf wurde in dem unteren Ansatz des zweiten Gefässes Stickpentoxyd, das nach der zu Beginn beschriebenen Methode hergestellt war, kondensiert und ebenfalls der obere Ansatz ($Z_1$) abgeschmolzen. Es wurden nun mit einem Spektralapparat Aufnahmen gemacht, und zwar wurde zunächst der Strahlengang durch das leere Gefäss ($O_3$ und $N_2O_5$ blieben ausgefroren) photographiert, dann wurde das Ozon, nachdem es verdampft war und schliesslich das $N_2O_5$, nachdem es ebenfalls verdampft war, photographiert. Nachdem so das Absorptionsspektrum der Einzelkomponenten festgelegt war, wurde das Zerschlagventil geöffnet und nunmehr das Spektrum der Mischung aufgenommen. Wir hatten annähernd 100 mm $Hg$ an $N_2O_5$ und 500 mm an Ozon im Gefäss, so dass

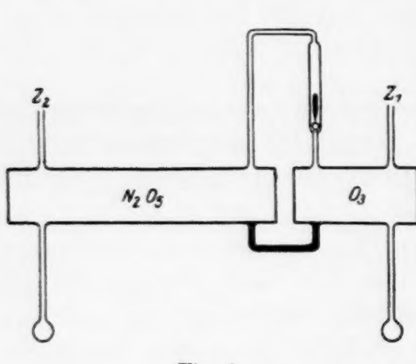


Fig. 2.

der Überdruck des letzteren gross genug war, um auch in dem grösseren Gefäss eine geeignete grosse Ozonkonzentration zu erhalten. Es zeigte sich auf der Platte — dasselbe konnte man auch sehr deutlich durch subjektive Beobachtung des Spektrums feststellen — ein Absorptionsspektrum einer neuen Substanz. Die Absorptionsbanden waren besonders im Rot und Orange scharf und deutlich, dagegen im Grün stark verwaschen und schwach. Bei der Durchsicht der Literatur fanden wir nun, dass bereits Angaben, und zwar teilweise sehr eingehende Untersuchungen über dies neue Stickoxyd vorlagen. Zunächst waren es HAUTEFEUILLE und CHAPPIUS[1]), die dies Stickoxyd fanden. Diese Forscher leiteten ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff durch einen Siemensozonisator und untersuchten das Spektrum des Gasgemisches. Die spektroskopischen Angaben sind naturgemäss infolge der sehr geringen Konzentration ihrer Gase an neuem Oxyd nicht sehr genau. Sie geben dem Stickoxyd die Formel $N_2O_6$, ohne diese Formel allerdings näher begründen zu können. Sie glauben, dass das $N_2O_6$ durch den Einfluss der dunklen elektrischen Entladung entsteht. Dass das Stickpentoxyd und das Ozon hierfür verantwortlich zu machen sind, vermuten sie nicht. WARBURG und LEITHÄUSER[2]) jedoch stellten bereits fest, dass dies Oxyd, sie nennen es $Y$, aus Ozon und $N_2O_5$ entsteht. Sie untersuchten das Spektrum mittels eines Rowlandgitters sehr genau, und geben die Lage von ungefähr 15 Absorptionsbanden. Folgende Tabelle ist ihrer Arbeit entnommen:

| Wellenlänge $\mu\mu$ | Wellenlänge $\mu\mu$ |
|---|---|
| 664—660 | 589 |
| 637 | 581 |
| 630—626 | 559 |
| 624—622 | 546 |
| 613 | 536 |
| 604 | 529 |
| 597 | 521 |
| | 513 |

Hierbei sind die Banden im Rot bei 664 $\mu\mu$ und 624 $\mu\mu$ besonders kräftig.

Unsere Befunde stimmen mit diesen spektroskopischen Daten im wesentlichen überein.

[1]) HAUTEFEUILLE und CHAPPIUS, C. r. **92**, 80. 1881. **94**, 1112, 1306. 1882. Ann. de l'école normale sup. **3**, 103. 1884. [2]) WARBURG und LEITHÄUSER, Ann. Phys. **20**, 743. 1906. **23**, 209. 1907.

## IV. Aufstellung eines Schemas für die Reaktion zwischen $N_2O_5$ und $O_3$.

Da nunmehr feststeht, dass bei der Reaktion zwischen Stickpentoxyd und Ozon ein neues Stickoxyd auftritt, ist für den Ablauf der Reaktion ein Schema aufzustellen, in dem dieses Oxyd als Zwischenprodukt auftritt.

Man kann natürlich eine grosse Anzahl von Reaktionsfolgen angeben. Wir wollen jedoch nur die wahrscheinlichsten Fälle behandeln. Bei ihrer Diskussion lässt sich dann einiges über die Formel des Oxyds aussagen.

Ein Schema, das über $N_2O_6$ führt, ist das folgende:

I.
$$N_2O_5 + O_3 \rightarrow N_2O_6 + O_2 \quad (1)$$
$$N_2O_6 \rightarrow N_2O_4 + O_2 \quad (2)$$
$$N_2O_4 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2. \quad (3)$$

Reaktion (1) soll hierbei geschwindigkeitsbestimmend sein, während (2) und (3) sehr schnell verlaufen. Bei Annahme einer Kette darf die Reaktion nicht mit (3) zu Ende sein. Man müsste in diesem Falle eine Energiekette annehmen und müsste, ähnlich wie es CHRISTIANSEN und CRAMERS[1]) beim $N_2O_5$-Zerfall angeben, annehmen, dass eine der im Verlauf der Reaktion entstehenden Molekeln sehr energiereich ist. Diese angeregte Molekel müsste dann ihre Energie nur an eine $N_2O_5$- oder $O_3$-Molekel abgeben können und sie auf diese Weise reaktionsfähig machen.

Das wahrscheinlichste Schema ist das folgende, es führt zu einer Stoffkette und geht über $NO_3$:

II.
$$N_2O_5 + O_3 \rightarrow 2\,NO_3 + O_2 \quad (1)$$
$$NO_3 \rightarrow NO + O_2 \quad (2)$$
$$NO + N_2O_5 \rightarrow 3\,NO_2 \quad (3)$$
$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$$
$$N_2O_3 + N_2O_5 \rightarrow 4\,NO_2 \quad (3a)$$
$$NO_3 + O_3 \rightarrow NO_2 + 2\,O_2 \quad (4)$$
$$NO_3 + N_2O_5 \rightarrow 3\,NO_2 + O_2 \quad (4a)$$
$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \quad (5)$$
$$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5 \quad (6)$$
$$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2 \quad (7)$$

1) CHRISTIANSEN und CRAMERS, Z. physikal. Chem. 104, 451. 1923.

Reaktion (5) bildet stets das $NO_3$ zurück, das selbst und dessen Zerfallsprodukte mit $O_3$ oder $N_2O_5$ weiter reagieren können.

Man kommt zwanglos zu einer Kette, wenn man verlangt, dass Reaktion (5) gegenüber (6) und (7), die beide die Kette abbrechen, stark überwiegt. Reaktion (6) findet sicher nur selten statt, da $NO_3$ und $NO_2$ stets nur in geringer Konzentration auftreten. Und das $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$-Gleichgewicht liegt natürlich ebenfalls ganz auf Seiten des $NO_2$, so dass man obige Annahme machen kann.

Daniels, Wulf und Karrer[1]) haben nun, wie schon erwähnt, festgestellt, dass auf $2\,N_4O_2 \rightleftarrows N_2O_4$ stets nur ein $O_3$ zur Oxydation im $N_2O_5$ gebraucht wird.

Dies scheint in Widerspruch mit dem von uns aufgestellten Schema zu stehen, da wir ja annehmen, dass das $NO_3$ mit Ozon unter Bildung von $NO_2$ und $O_2$ — Reaktion (4) — reagiert. Man sollte hiernach annehmen, dass mehr als eine Molekel Ozon zur Oxydation von $2\,NO_2$ zu $N_2O_5$ verbraucht werden. Nun haben aber Daniels, Wulf und Carrer ihre Versuche stets so ausgeführt, dass zu einer gegebenen Menge von Stickdioxyd langsam Ozon in geringen Mengen bis zur Entfärbung zugegeben wurde. D. h., gegenüber dem Ozon ist stets ein grosser Überschuss von $NO_2$ vorhanden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine $NO_3$-Molekel mit einer Ozonmolekel zusammenstösst, ist also sehr viel geringer wie für einen Zusammenstoss mit einer $NO_2$-Molekel. Man kann also annehmen — und diese Annahme ist durchaus plausibel — dass das aus der Reaktion

$$NO_2 + O_3 = NO_3 + O_2$$

gebildete $NO_3$ sofort mit $NO_2$ weiter unter $N_2O_5$-Bildung reagiert nach der Gleichung:

$$NO_3 + NO_2 = N_2O_5.$$

Man erhält in diesem Falle also ebenfalls für die zur Oxydation von $2\,NO_2$-Molekeln zu $N_2O_5$ nötige Anzahl von Ozonmolekeln die Zahl 1, der Widerspruch mit unserem Reaktionsmechanismus ist also behoben.

Was die spektroskopischen Messungen betrifft, so lassen sich auf den Platten auch nicht einmal Andeutungen des sehr charakteristischen $NO_2$-Spektrums finden. D. h. aber: das $NO_2$ muss mit dem Ozon sofort weiter reagieren.

Das Spektrum des neuen Oxyds besteht aus verhältnismässig scharfen Absorptionsbanden. Wenn auch die Aufnahmen des Spektrums wegen des geringen Auflösungsvermögens des Spektrographen

[1]) Daniels, Wulff und Karrer, loc. cit.

keine sicheren Schlüsse ziehen lassen, so möchte man doch aus Analogie zum Spektrum von $NO_2$ und $N_2O_4$ und von $(HCOOH)_1$ und $(HCOOH)_2$ folgern, dass dem Oxyd die monomere Formel zuzuschreiben ist. Es sind Untersuchungen in Vorbereitung, das Spektrum mit dem Gitterspektrographen genauer zu analysieren.

Rein formal lässt sich noch folgendes Schema mit $N_2O_8$ angeben:

$$N_2O_5 + O_3 \rightarrow N_2O_8$$
$$N_2O_8 \rightarrow N_2O_4 + 2\,O_2$$
$$N_2O_4 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2.$$

Diese Reaktionsfolge ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da aus Gründen des periodischen Systems der Elemente kein Stickoxyd von der Form des $N_2O_8$ anzunehmen ist.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass für die bimolekulare Reaktion zwischen Stickpentoxyd und Ozon nur Schema I, das über $N_2O_6$ und Schema II, das über $NO_3$ führt, brauchbare Resultate liefern. Die spektroskopischen Daten sprechen für die Annahme von $NO_3$.

**Zusammenfassung.**

1. Es wird gezeigt, dass zwischen $N_2O_5$ und $O_3$ eine bimolekulare Reaktion statthat.

2. Die Reaktion ist wahrscheinlich eine Kettenreaktion. Ihre Geschwindigkeit lässt sich durch die Gleichung darstellen:

$$\frac{dC}{dt} = 8{\cdot}7 \cdot 10^{15} e^{-\frac{22000}{RT}} \cdot C_1 \cdot C_2.$$

3. Es wird auf spektroskopischem Wege gezeigt, dass bei der Einwirkung von Ozon auf Stickpentoxyd ein neues Stickoxyd auftritt und somit der Befund von Warburg und Leithäuser[1]) bestätigt.

4. Es werden verschiedene Schemata diskutiert, welche den Verlauf der bimolekularen Reaktion unter Annahme einer über das höhere Stickoxyd verlaufenden Kette erklären sollen. Dem Stickoxyd ist hiernach die Formel $N_2O_6$ oder wahrscheinlicher die Formel $NO_3$ zuzuschreiben.

---

Herrn Prof. Dr. Max Bodenstein, dem Direktor des Instituts, der uns die Mittel zu den Untersuchungen zur Verfügung stellte, sind wir zu grossem Dank verpflichtet.

[1]) Warburg und Leithäuser, loc. cit.

Berlin, Physikal.-Chem. Institut d. Universität.

---

# Verhalten der Butylbromide bei ihrer Umwandlung.

Von

**Georges Dienger.**

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 28.)

## Inhaltsübersicht.

I. Die Aufgabe. Es soll die Geschwindigkeit und die Gleichgewichtslage der umkehrbaren Isomerisation von Isobutylbromid und Tertiärbutylbromid gemessen werden. — II. Geschichtliches. Eine Dissymmetrie in der Reaktionsgeschwindigkeit ist früher bemerkt worden. — III. Graphische Darstellung der kinetischen Messungen. Es wird auf einen Ansatz von VAN 'T HOFF zurückgegriffen. — IV. Versuche: 1. Beschaffung und Reinigung der Ausgangsstoffe. 2. Die Versuchsanordnung. a) Die Gefässe. b) Der Thermostat. c) Die Analyse. d) Die Berechnung. — V. Messungen. 1. Versuche mit reinem Iso- und Tertiärbutylbromid. 2. Versuche mit Mischungen. — VI. Ergebnisse. Die GULDBERGsche Kinetik zeigt sich nicht erfüllt. — VII. Zusammenfassung.

## I. Die Aufgabe.

Den Anlass zu vorliegender Untersuchung bot ein Abschnitt in dem Buche von F. HENRICH[1]), wo die Arbeiten von A. MICHAEL über die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht der Isomerisation der Butylbromide besprochen werden. MICHAEL wollte gefunden haben, dass die Hin- und Rückumwandlungsgeschwindigkeit dieser Reaktion durchaus nicht in demjenigen Verhältnis stünde, das von dem GULDBERGschen Postulat:

$$K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}}$$

($K$ = Gleichgewichtskonstante, $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ die Geschwindigkeitskonstanten der beiden inversen Umwandlungen) gefordert werde. MICHAEL ist sich der Tragweite seiner Feststellung vollständig bewusst. In Anerkennung von deren Wichtigkeit führt F. HENRICH die Folgerung, zu der MICHAEL gelangt, wörtlich an. MICHAEL sagt nämlich[2]): „In den Versuchen bei den Butylbromiden ist zum erstenmal die Frage des Verlaufs einer umkehrbaren organischen Umlagerung mit Rücksicht auf die Ursache des sich einstellenden Gleichgewichts experimen-

---

1) F. HENRICH, Theorien der organischen Chemie. 3. Aufl. S. 454ff. 1918.

2) A. MICHAEL und H. LEUPOLD, LIEBIGS Ann. **379**, 284. 1911.

tell untersucht worden, wobei die allgemeine Annahme, einen derartigen Prozess als einen dynamischen[1]) vorzustellen, sich in diesem Fall als unhaltbar erwiesen hat. Nicht die Geschwindigkeitskonstanten bestimmen das Gleichgewicht, sondern dasselbe ist bestimmt durch die blosse Anwesenheit der beiden Bromide in dem Verhältnis von 74% tertiärem Bromid und 26% Isobromid. Dieses Gemisch entspricht wahrscheinlich dem Maximum der Entropie unter den Versuchsbedingungen, und wenn es vorhanden, bzw. gebildet ist, dann hört jede weitere chemische Änderung auf; das Gleichgewicht ist scheinbar ein statisches."

Die Hinfälligkeit des GULDBERGschen Postulats ist mit diesen Worten klar bezeichnet. Dass dessen Gültigkeit möglicherweise nur eine beschränkte sein könnte, ist wohl zuerst 1905 von E. BAUR[2]) vermutet worden. Seit 1916 ist von ihm und seinen Schülern[3]) mannigfaches Material beigebracht worden, das geeignet ist, die allgemeine Gültigkeit des GULDBERGschen Postulats zu erschüttern.

In diesem Zusammenhang schien der von MICHAEL bearbeitete Fall, besonders da es sich um eine homogene Gasreaktion handelt, ein sehr erwünschter Beitrag zu sein. Nur musste man aus einem genauen Studium der Originalliteratur die Überzeugung gewinnen, dass die über die fragliche Reaktion gesammelten Kenntnisse noch nicht ausreichend sind. Daher unternahm ich auf Veranlassung von Herrn Prof. E. BAUR eine erneute reaktionskinetische Untersuchung der MICHAELschen Reaktion, besonders mit der Absicht, diejenigen Erhebungen zu machen, die für die Kennzeichnung eines „einseitigen" Gleichgewichts die ausschlaggebenden sind. Nötig ist, die Geschwindigkeit der umkehrbaren Umwandlung gerade in nächster Nähe des Gleichgewichts und auf dessen beiden Seiten möglichst genau und in tunlichst weiten Temperaturgrenzen festzulegen. Dies geschieht durch die nachfolgend zu schildernde Arbeit.

Isobutylbromid $(CH_3)_2CH \,.\, CH_2Br$, nachfolgend kurz Isobromid oder bloss Iso genannt, ist eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 90·5° bis 91° bei 758·4 mm (nach Angabe im BEILSTEIN), bzw. 91·2° bis 91·5° (nach MICHAEL). Bei höherer Temperatur verwandelt es sich,

---

[1]) Der Ausdruck ist nicht gut; es sollte heissen: „kinetischen". [2]) E. BAUR und VOERMAN, Z. physikal. Chem. **52**, 467. 1905. [3]) R. ORTHNER, Z. physikal. Chem. **91**, 75. 1916. G. PIAZZA, Z. physikal. Chem. **93**, 1. 1918. S. OTT, Z. physikal. Chem. **99**, 1. 1923. K. WUNDERLY, Z. physikal. Chem. **112**, 175. 1924. J. DAVIES, Z. physikal. Chem. **134**, 57. 1928.

sowohl flüssig wie als Gas, messbar langsam und nur zu einem gewissen Anteil in

Tertiärbutylbromid $(CH_3)_3CBr$, nachfolgend kurz Tertiärbromid oder bloss Tert genannt. Dieses ist eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 72° bei 761·5 mm (nach Angabe im BEILSTEIN), bzw. 74° (nach MICHAEL). Sie erleidet bei höherer Temperatur, analog wie oben, eine Rückumwandlung in Iso, so dass das Isomerisationsgleichgewicht besteht:

$$\text{Iso} \rightleftarrows \text{Tert.}$$

Die Isomerisation ist begleitet von einer Dissoziation in Butylen $(CH_3)_2C=CH_2$, nachfolgend kurz But. genannt, und Bromwasserstoff, so dass neben der Isomerisation simultan noch die beiden Dissoziationsgleichgewichte bestehen:

$$\text{Iso} \rightleftarrows \text{But} + HBr$$
$$\text{Tert} \rightleftarrows \text{But} + HBr.$$

Alles, was über diese Reaktionen ermittelt und bekannt war, und was für die Beurteilung meiner Versuche von Belang sein kann, wird im nächsten Abschnitt zusammengestellt.

## II. Geschichtliches.

ELTEKOFF war der erste, der beobachtet hat, dass Isobutylbromid sich beim Erhitzen auf 230° bis 240° in Tertiärbutylbromid verwandelt[1]). Er nahm an, dass dies unter vorangehender Dissoziation und darauffolgender Assoziation geschieht, entsprechend Regeln, die von SAYTZEV und MARKOWNIKOW aufgestellt worden waren. Später[2]) beobachtete er aber, dass die Umsetzung schon bei einer Temperatur von 145° beginnt, wo man noch normale Dampfdichte hat, und weiter, dass die Umsetzung nie eine vollständige ist, sondern dass stets rund ein Fünftel des Isobutylbromids als solches zurückbleibt. Ferner behauptet er, dass die Temperatur einen merklichen Einfluss auf das Gleichgewicht nicht hat, wohl aber auf die Geschwindigkeit der Umlagerung.

FAWORSKY[3]), der nach damals noch wenig bekannten umkehrbaren Isomerisationen suchte, setzte die Untersuchungen von ELTEKOFF und von ARONSTEIN[4]) (über die Propylbromide) fort. Ihm und TOLSTOPJATOW gelang es zu beweisen, dass sich das ELTEKOFFsche Gleichgewicht auch von der Seite des Tertiärbutylbromids einstellt.

---

[1]) Berl. Ber. **6**, 1258. 1873. [2]) Berl. Ber. 8, 1244. 1875. [3]) FAWORSKY, Ann. d. Chem. **354**, 243. 1907. [4]) ARONSTEIN, Berl. Ber. **14**, 607. 1881.

Tertiärbutylbromid wurde in Stickstoffatmosphäre in Röhren eingeschmolzen und auf 210° bis 220° erhitzt. Die Autoren fraktionierten das Reaktionsprodukt: sie erhielten als erste Fraktion unverändertes Tertiärbutylbromid. Eine mittlere, höher siedende, verhältnismässig kleine Fraktion wird einwandfrei charakterisiert — durch Verwandlung in den Essigsäurebutylester und darauf in Isobutylalkohol — als Isobutylbromid. Also hatte sich aus Tertiärbromid Isobromid gebildet. Das erhaltene Isobromid wurde dann nochmals bei 220° in das Tertiärbromid zurückverwandelt, dieses durch Wasser hydrolysiert, und das aus der wässerigen Lösung herauskristallisierte Trimethylcarbinol als solches charakterisiert. Durch diese Untersuchung ist die genaue Umkehrbarkeit der Isomerisation erschöpfend dargetan.

Den Mechanismus der Umlagerung glaubte Faworsky in der Folge von Dissoziation und Assoziation erblicken zu sollen; obgleich er damit in Gegensatz trat zu der Regel von Saytzev und Markownikow, wonach das Isobromid sich nicht bilden dürfe aus Butylen und Bromwasserstoff (eine Regel, die natürlich in dieser Form im Widerspruch steht mit dem Prinzip der Umkehrbarkeit).

Nun nahm A. Michael[1]) im Verlaufe seiner Studien über Isomerie, Tautomerie und Desmotropie auch die Untersuchung des in Frage stehenden Gleichgewichts auf. Er prüfte zuerst, ob Tertiärbromid und Isobromid der $HBr$-Abspaltung unterliegen, indem er Dampfdichtebestimmungen machte. Er arbeitete nach den Methoden von V. Meyer, Blackmann und Hofmann-Gay-Lussac. Er fand, dass bei kurzdauernden Versuchen in der Nähe von 200° zwar das Isobromid noch nicht merklich dissoziiert, wohl aber das Tertiärbromid. Es ist bei Drucken in der Grössenordnung von 1 Atm. bis zu etwa 50% zerfallen. Seine Werte stimmen mit älteren von Roozeboom[2]) (nach der V. Meyer-Methode), die von Michael nicht angeführt werden, gut überein.

Dann untersuchten Michael und Leupold das Isomerisationsgleichgewicht selber. Ihre Messungen erstrecken sich sowohl auf die Isomerisation im heterogenen System (mit flüssiger und gasförmiger Phase), wie auch auf das homogene System (Gasphase allein). Es wurde festgestellt, dass, von Isobromid ausgehend, die Isomerisation schon beim Siedepunkt anfängt, dass sie aber bei dieser Temperatur

[1]) A. Michael, Liebigs Ann. 379, 263. 1910. [2]) Roozeboom, Berl. Ber. 14, 2396. 1881.

sehr langsam vor sich geht, indem nach 30 Stunden Erhitzen bei 95° 3% des Isobromids umgelagert wird. Die Autoren erhitzten die Bromide in kleinen zugeschmolzenen Röhren, in denen beide Phasen vorhanden waren, und arbeiteten anscheinend mit einem Dampfthermostaten.

Dabei suchte MICHAEL mehr die Grenze der Umlagerung festzustellen, als die Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. MICHAEL glaubte zu finden, dass die Umlagerungsgrenze, d. h. das Gleichgewicht, unabhängig von der Temperatur sei; dieselbe habe nur einen Einfluss auf die Geschwindigkeit. Das Gleichgewicht wird durch Analyse festgestellt, als liegend bei 74% Tert und 26% Iso. Es bleibt unbestimmt und unerörtert, wieviel unter den jeweiligen Versuchsbedingungen von den 74% Tert als solches vorhanden ist und wieviel als in *HBr* und But zerfallen anzunehmen ist.

Die wichtigste Beobachtung MICHAELS ist aber die folgende: Als er die Umlagerung von der Seite des Tertiärbromids untersuchen wollte, fand er, dass diese bei viel höherer Temperatur anfängt, und dass sie viel langsamer vor sich geht als die erste. Bei 140° hat man nach 14 Stunden noch keine merkbare Bildung von Isobromid, und bei 200° bloss 7% nach 30 Stunden. In der Gasphase gehe die Umlagerung sowohl von der Isoseite, als auch von der Tertiärseite langsamer. Die festgestellten Tatsachen sind also folgende:

Bei 140° hat man merklich bloss die Umlagerung in einem Sinn; in der Nähe von 200° geht sie in beiden Richtungen vor sich, aber die Mengenverhältnisse beim Gleichgewicht stehen zu den Geschwindigkeiten in einem ganz falschen Verhältnis.

Die von MICHAEL und ZEIDLER[1]) weitergeführten Untersuchungen über dieses Thema verliessen mehr oder weniger den kinetischen Standpunkt, um sich einem präparativen Ziel zu nähern. Sie suchten nämlich, inwieweit der Verlauf der Umlagerung vom Reinheitsgrad der Präparate abhängig sei. Es wurde festgestellt, dass Fremdkörper, wie z. B. Diisobutylen, die bei der Herstellung gerne auftreten, die Isomerisationsgeschwindigkeit merklich negativ beeinflussen. Die Autoren stellten nach verschiedenen Verfahren [nach WURTZ[2]), nach LINNEMANN[3]), nach NORRIS[4]), nach ROOZEBOOM[5])] Iso- und Tertiärbromid her und prüften, allerdings auf grobe Schätzung, die Isomerisations-

[1]) MICHAEL und ZEIDLER, LIEBIGS Ann. **393**, 81. 1912. [2]) WURTZ, LIEBIGS Ann. **93**, 114. 1855. [3]) LINNEMANN, LIEBIGS Ann. **162**, 16. 1872. [4]) NORRIS, Amer. Chem. Journ. **38**, 640. 1907. [5]) ROOZEBOOM, Berl. Ber. **14**, 2396. 1881.

geschwindigkeiten derselben. Durch mehrmalige Destillation der Ausgangsprodukte erhielten sie schliesslich sehr empfindliche Stoffe, so sehr, dass es unmöglich wurde, übereinstimmende Ergebnisse im Isomerisationsverbrauch zu bekommen. Immer war es so, dass das reinste Isobromid der Autoren, im flüssigen wie im gasförmigen Zustand, das Gleichgewicht nach kurzer Zeit erreichte, dass aber das Tert auch im reinsten Zustand sehr träge blieb.

Es werden folgende Umsätze angegeben, von denen angenommen wird, dass sie sämtlich vom Gleichgewichtswert (vgl. oben) noch mehr oder weniger entfernt seien:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | In Xyloldampf | 141° | sind | nach | 40 | Std. | 15·0% | umgesetzt |
| 2. | ,, Anilindampf | 184° | ,, | ,, | 80 | ,, | 56·0% | ,, |
| 3. | ,, Äthylbenzoatdampf | 212° | ,, | ,, | 15 | ,, | 60·8% | ,, |
| 4. | ,, Isobutylbenzoatdampf | 237° | ,, | ,, | 3 | ,, | 75·4% | ,, |

Wie ich weiter unten zeigen werde, sind aber, wenigstens die beiden letzten Werte, ganz oder nahezu Gleichgewichte.

In einer dritten Abhandlung stellten Michael, Scharf und Voigt[1]) durch verbesserte Reinigung der Ausgangsstoffe, Isobutylalkohol und Bromwasserstoff, ein reaktionsfähiges Isobromid her, das die Fähigkeit hatte, schon nach einigen Minuten das Isomerisationsgleichgewicht ungefähr zu erreichen bei einer Temperatur von 184°. Allerdings ist es nach meinen Erfahrungen zweifelhaft, ob nicht ein derartig hochgereinigtes Isobromid schon von Haus aus zum Teil in Bromwasserstoff und Butylen zersetzt ist. Ich habe nämlich beobachtet, dass schon nach einer zweifachen Destillation die reinen Bromide sehr geneigt sind, sich zu zersetzen. Bei der dritten Destillation entweichen Bromwasserstoffwolken. Vielleicht also haben die Autoren bei ihrer kurzdauernden Erhitzung noch kein Isomerisationsgleichgewicht erhalten, sondern vorwiegend die Dissoziation des Bromids gemessen, da bei der Analyse Bromwasserstoff und Tertiärbromid zusammen bestimmt werden.

Jedenfalls zeigt sich, dass das kinetische Verhalten von der individuellen Natur der benutzten Präparate abhängig ist. Ausserdem finden die Autoren, dass katalytische Einflüsse — Glas, Salze (Zinkbromid, Quecksilberchlorid), Chlorwasserstoff und Luft — bestehen, so dass also auch in dieser Hinsicht Vorsicht geboten ist in bezug auf die Beurteilung von Umsatzgeschwindigkeiten.

[1]) Michael, Scharf und Voigt, J. Amer. Chem. Soc. 38, 653. 1916.

Inzwischen hat sich R. F. Brunel[1]) auch mit dem Gleichgewicht der Butylbromide beschäftigt. Der Autor untersucht genauer die schon von Roozeboom und Michael gemessene Nebenreaktion, die darin besteht, dass sowohl das Tertiär- wie das Isobromid umkehrbar dissoziieren in Butylen und Bromwasserstoff. Nach einer manometrischen Methode bestimmt Brunel die Gleichgewichtslage dieser Dissoziation bei zwei Temperaturen, nämlich bei 275° und 221°[2]). Nicht nur die Gleichgewichtslage, sondern auch die Einstellungsgeschwindigkeit und — wenngleich nicht erschöpfend — der zeitliche Verlauf der Dissoziation werden gemessen. Da gleichzeitig die Isomerisation, sei es direkt oder auf dem Umweg über die Bromwasserstoffabspaltung, vor sich geht, so erhält man zuerst nur den Dissoziationsgrad bezogen auf die Summe beider Bromide. Brunel kann aber wahrscheinlich machen, dass beim raschen Abkühlen — Abschrecken — des Gleichgewichtssystems der Gehalt an Isobromid sich nicht oder nicht viel ändert, so dass die Analyse nach Abschreckung gestattet, den Gehalt an Tertiärbromid und Bromwasserstoff abschliessend zu bekommen. Es kommt heraus, dass bei 275° das Verhältnis Tert : Iso wie 4 : 1 ist und dass bei ungefähr 1 Atm. Gesamtdruck ungefähr 45% der Bromide (in Summa) undissoziiert vorhanden sind. Dieses totale Gleichgewicht — d. h. Isomerisation und Dissoziation zugleich — ist übereinstimmend von beiden Seiten — d. h. ausgehend einmal vom Tertiärbromid, das andere Mal vom Isobromid — erreicht worden. Bei 221° ist die Gleichgewichtsmessung nur von der Isoseite her ausgeführt worden. Die Bestimmungen reichen aus, um sämtliche drei Massenwirkungskonstanten für beide Temperaturen auszuwerten und damit auch die drei Wärmetönungen.

Die Arbeit Brunels ist sonach ziemlich erschöpfend in bezug auf die Kenntnis des dynamischen Verhaltens des Systems.

In bezug auf die Frage, ob die Dissoziationen oder die Isomerisation schneller geht, scheint mir aus dem Vergleich sämtlicher Befunde Brunels und Michaels hervorzugehen, dass die Isomerisation den Vorsprung vor der Dissoziation hat. Es wird also im allgemeinen das Isomerisationsgleichgewicht — wenigstens wenn von Isobromid ausgegangen wird — schon eingestellt sein, bevor das Dissoziationsgleichgewicht erreicht ist. Von den beiden Dissoziationsgeschwindigkeiten

1) R. F. Brunel, Berl. Ber. **44**, 1000. 1911. Ann. d. Chem. **384**, 245. 1911.
2) J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1978. 1917.

— nämlich des tertiären Bromids und des Isobromids — scheint nach MICHAEL und LEUPOLD die des Tertiärbromids die schnellere zu sein.

Fasst man die vor Beginn dieser Arbeit annehmbar bekannten Tatsachen zusammen, so ergibt sich,

dass die Umlagerung der Butylbromide eine umkehrbare ist, die zu einem Gleichgewicht führt,

dass bei höherer Temperatur das Gleichgewicht von beiden Seiten her erreichbar ist, dass aber bei tieferen Temperaturen (200°) die Umwandlung Tert → Iso mehr und mehr einschläft, unvereinbar mit den geltenden kinetischen Gesetzen,

dass aus den zum Teil widersprechenden Befunden der verschiedenen Autoren zu schliessen ist, man habe hier mit sehr empfindlichen Reaktionen zu tun, und

dass dabei auch katalytische Wirkungen von Glas, Fremdkörpern, Oberflächenerscheinungen, Adsorptionen mitspielen dürften, die aber nicht sehr gross sind und nicht einmal einwandfrei feststehen.

## III. Graphische Darstellung der kinetischen Messungen.

Um eine Dissymmetrie in der Geschwindigkeit einer umkehrbaren Reaktion übersichtlich zum Ausdruck zu bringen, empfiehlt sich eine graphische Darstellung. Zu dieser gelangt man folgendermassen:

Für eine Reaktion erster Ordnung, insbesondere für die Isomerisation Iso $\rightleftarrows$ Tert, gilt beim Gleichgewicht

$$K = \frac{\zeta_{\text{tert}}}{\zeta_{\text{iso}}} \quad \text{oder} \quad K\zeta_{\text{iso}} - \zeta_{\text{tert}} = 0$$

($\zeta$ = Gleichgewichtskonzentrationen).

Für das Ungleichgewicht wird $K \cdot C_{\text{iso}} - C_{\text{tert}} = \Delta$ ($C$ = Momentankonzentrationen).

Den Wert von $\Delta$ wollen wir mit VAN 'T HOFF[1]) als „Entfernung vom Gleichgewicht" bezeichnen. Die Reaktionsgeschwindigkeit $v$ wird eine Funktion von $\Delta$ sein. Im einfachsten Fall werden beide Grössen einander proportional sein. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet dann:

$$v = k \cdot \Delta.$$

Negative Werte von $v$ und $\Delta$ bedeuten, dass die Richtung der Reaktion sich umkehrt. Behält hierbei $k$ seinen Wert unverändert bei, so erhalten wir in den Koordinaten $v$ und $\Delta$ als Ausdruck der Re-

[1]) VAN 'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. I. Heft. S. 181. Braunschweig 1898.

aktionskurve eine Gerade $G$, die ohne Knick durch den Nullpunkt geht, wie in der folgenden Skizze (Fig. 1):

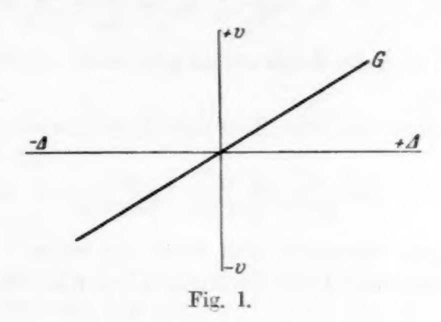



Fig. 1.

Dieser knicklose Durchgang der Reaktionskurve durch den Nullpunkt ist der graphische Ausdruck für die Gültigkeit des Guldbergschen Postulates $K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}}$ ($k_{\leftarrow}$ und $k_{\rightarrow}$ sind die Geschwindigkeitskonstanten im Sinn und Gegensinn).

Dagegen kennzeichnet ein Knick beim Durchschreiten des Nullpunkts, d. h. eine Änderung von $k$ mit dem Wechsel der Reaktionsrichtung die Ungültigkeit des Guldbergschen Postulats und damit dasjenige Verhalten, welches von E. Baur als „einseitiges Gleichgewicht" bezeichnet worden ist.

Es muss ausdrücklich gesagt werden, dass die Gleichheit von $v$ bei gleicher Entfernung vom Gleichgewicht (gleichem absolutem Betrag von $\Delta$) von der Guldbergschen Theorie des chemischen Gleichgewichts nur in der nächsten Nähe des Koordinatennullpunkts verlangt wird; weiter weg kann die Reaktionskurve grundsätzlich einen beliebigen Verlauf nehmen.

Ich werde also nachfolgend meine Umsatzmessungen auf $v$- und $\Delta$-Werte umrechnen und diese graphisch darstellen.

Wir müssen nun die Frage untersuchen, ob diese Darstellung auch ausreicht für den Fall verzweigter Reaktionsbahn, womit wir zu rechnen haben, entsprechend den Reaktionsbahnen:

$$\text{Iso} \xrightarrow{k_{ib}} \underset{(b)}{\text{But}} + \underset{(b)}{HBr} \xrightarrow{k_{bt}} \text{Tert}$$

$$\text{Iso} \xrightarrow[k_{it}]{} \text{Tert}$$

(die indizierten $k$ sind die Geschwindigkeitskoeffizienten).

Wir haben zunächst die Gleichgewichtsbedingungen:

$$K = \frac{\zeta_{\text{tert}}}{\zeta_{\text{iso}}}; \quad K_i = \frac{\zeta_b^2}{\zeta_{\text{iso}}}; \quad K_t = \frac{\zeta_b^2}{\zeta_{\text{tert}}}; \quad K = \frac{K_i}{K_t}$$

(die indizierten $\zeta$ sind die Konzentrationen beim totalen Gleichgewicht; $b$ = But = $HBr$).

Im allgemeinen ist die Zersetzungsgeschwindigkeit $v_{\overrightarrow{\text{iso}}}$ anzusetzen als:

$$\underset{\text{ganz}}{v_{\overrightarrow{\text{iso}}}} = \underset{\text{gerade}}{v_{\overrightarrow{\text{iso}}}} + \underset{\text{Umweg}}{v_{\overrightarrow{\text{iso}}}}$$

(die Bezeichnungen verstehen sich wohl von selbst).

Bezeichnet man mit $C$ die veränderlichen Konzentrationen, so ist:

$$\underset{\text{gerade}}{v_{\overrightarrow{\text{iso}}}} = k_{it}\left(C_{\text{iso}} - \frac{C_{\text{tert}}}{K}\right)$$

$$\underset{\text{Umweg}}{v_{\overrightarrow{\text{iso}}}} = k_{ib}\left(C_{\text{iso}} - \frac{C_b}{K}\right).$$

Wir müssen nun nachsehen: Wann gilt auch für $\underset{\text{ganz}}{v_{\overrightarrow{\text{iso}}}}$ eine Gleichung von der Form $v = k \cdot \Delta$?

Wir betrachten Grenzfälle:

1. Ist der Umweg sehr langsam, so bleibt:

$$\underset{\text{ganz}}{v_{\overrightarrow{\text{iso}}}} = k\left(C_{\text{iso}} - \frac{C_{\text{tert}}}{K}\right).$$

2. Ist der gerade Weg sehr langsam, so bleibt:

$$\underset{\text{ganz}}{v_{\overrightarrow{\text{iso}}}} = k\left(C_{\text{iso}} - \frac{C_b^2}{K}\right).$$

2a. Wenn $k_{bt}$ sehr gross ist, d. h., das Gleichgewicht $K_t$ ist stets eingestellt, so kann ersetzt werden:

$$C_b^2 = K_t \cdot C_{\text{tert}}.$$

Eingesetzt gibt:

$$\underset{\text{ganz}}{v_{\overrightarrow{\text{iso}}}} = k_{ib}\left(C_{\text{iso}} - \frac{C_{\text{tert}}}{K}\right),$$

wie unter 1.

2b. Wenn umgekehrt $k_{ib}$ sehr gross ist, d. h., das Gleichgewicht $K_i$ ist stets eingestellt, so wird:

$$\underset{\text{ganz}}{v_{\overrightarrow{\text{iso}}}} = v_{\overrightarrow{\text{but}}}$$

($v_{\overrightarrow{\text{but}}}$ = die Geschwindigkeit der Umbildung von Butylen in Tertiärbutylbromid). Es ist:

$$\begin{aligned} v_{\text{but}} &= k_{bt}\,(C_b^2 - K_t \cdot C_{\text{tert}}) \\ &\doteq k_{bt}\,(K_i \cdot C_{\text{iso}} - K_t \cdot C_{\text{tert}}) \\ &= k_{bt}\,(K_i)\left(C_{\text{iso}} - \frac{C_{\text{tert}}}{K}\right), \end{aligned}$$

wie unter 1. und 2a.

3. Wirken der gerade Weg und der Umweg zusammen, so gilt im Falle 2a. und 2b.:

$$\underset{\text{ganz}}{v_{\overrightarrow{\text{iso}}}} = \underset{\text{gerade}}{v_{\overrightarrow{\text{iso}}}} + \underset{\text{Umweg}}{v_{\overrightarrow{\text{iso}}}} = (k_{it} + k_{ib})\left(C_{\text{iso}} - \frac{C_{\text{tert}}}{K}\right).$$

Also: In den Spezialfällen 1., 2a., 2b., 3. ist die Geschwindigkeitsgleichung für $v_{\overrightarrow{\text{iso}}}$ übereinstimmend gegeben durch:

$$v_{\overrightarrow{\text{iso}}} = k\left(C_{\text{iso}} - \frac{C_{\text{tert}}}{K}\right).$$

Sind die einschränkenden Voraussetzungen der Grenzfälle 1., 2a., 2b., 3. nicht erfüllt, so würde, wenn trotzdem die Entfernung vom Gleichgewicht bloss gemessen wird durch

$$\Delta = \left(C_{\text{iso}} - \frac{C_{\text{tert}}}{K}\right),$$

die Kurve der Werte $\underset{\text{ganz}}{v_{\overrightarrow{\text{iso}}}}$ eine von der Geraden mehr oder weniger abweichende Form bekommen. Immer aber müsste sie sich, je näher dem Gleichgewicht, desto mehr der Geraden nähern, und sie müsste für den Fall der kinetischen Umkehrbarkeit jedenfalls ohne Knick durch den Nullpunkt gehen. Hieraus erhellt, dass eine Darstellung, bei der die gemessene Umsatzgeschwindigkeit gegen $\Delta$ aufgetragen wird, auch bei beliebiger Nebenreaktion an dem Auftreten oder Nichtauftreten eines Knicks erkennen lassen muss, ob „einseitiges Gleichgewicht" oder normales symmetrisches Gleichgewicht und Erfüllung des Guldbergschen Postulats vorliegt.

## IV. Versuche.

### 1. Beschaffung und Reinigung der Ausgangsstoffe.

Es wurden drei verschiedene Präparate von Isobromid verwendet: ein von Kahlbaum bezogenes, ein von Siegfried-Zofingen bezogenes und ein selbst hergestelltes. Diese gekauften Präparate zeigten keinen

scharfen Siedepunkt (80·6° bis 93°) und gaben, mit Wasser geschüttelt, Niederschläge mit Silbernitrat, mussten also gereinigt werden.

Die Isobromide wurden zuerst mehrmals $^1/_2$ Stunde lang mit Wasser geschüttelt bis zum Verschwinden der Silbernitratreaktion, dann über Natriumsulfat und Phosphorpentoxyd getrocknet und im Vakuum unter Kühlung destilliert. Dies erweist sich als nötig, da bei wiederholter Fraktionierung in der Wärme, namentlich beim Tertiärbromid, Zeichen von Zersetzung (*HBr*) zu bemerken waren.

Zur Vakuumdestillation wurde aus einem mit Eis und Wasser gekühlten Claisenkolben destilliert. Die Dämpfe gingen durch einen 20 cm langen Hempelaufsatz mit Glasperlen und schlugen sich in zwei Kondensationsgefässen nieder, wovon der erste eine Peligotröhre war, der zweite eine Kühlschlange mit einem darunter angebrachten Kölbchen. Die Peligotröhre war in einer Wanne mit Eis und Wasser, die Kühlschlange befand sich in einem Dewargefäss in Eis-Kochsalz-Kältemischung bei — 15° bis — 18°. Es wurde unter 16 mm Druck destilliert. Nach RECHENBERG[1]) kann man die Siedepunkte der Bromide bei diesem Druck roh berechnen, und man bekommt für das Isobromid rund 0·5° bis 1° und für das Tertiärbromid — 15° bis — 14°. Destilliert man Isobromid, so kondensieren die übergehenden Dämpfe zum grössten Teil im Peligotrohr, während die Tertiärbromiddämpfe oder *HBr* in die Kühlschlange gelangen oder durch die Pumpe entfernt werden. Etwa vorhandenes normales Bromid oder höher siedende Bestandteile bleiben im Claisenkolben als Rückstand.

Alle Gefässe waren vorgängig mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure gereinigt, darauf mit heissem Alkohol. Zwischen jeden Bestandteil des Destillationsapparats war je ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet, um nach beendeter Destillation den Zutritt von Wasserdampf zu verhindern.

Auf die gleiche Weise wurde auch Tertiärbromid destilliert, wobei das Kondensat in der Kühlschlange zu benutzen war.

Ich erhielt so ein Präparat I (gereinigtes Kahlbaumsches Isobromid) mit einer Reinheit von 99·3% bis 99·7% nach Analyse; ein Präparat II (gereinigtes Siegfriedpräparat) mit einer Reinheit von 99·7% und ein Tertiärbromid von 99·4% Reinheit.

Ein drittes Präparat von Isobromid stellte ich nach den Angaben von BRUNEL[2]) aus Isobutylalkohol und Bromwasserstoff her. Der

[1]) RECHENBERG, J. pr. Chem. **101**, 112. 1921. [2]) BRUNEL, Berl. Ber. **44**, 1000. 1911.

Alkohol war sorgfältig durch Destillation mittels einer WIDMERschen Schlangenkolonne gereinigt (übergehend innerhalb 0·5°). Der Isobutylalkohol war mit der gleichen Menge konzentrierter Bromwasserstofflösung ($d = 1·55$, aus reinem Kaliumbromid und Schwefelsäure hergestellt) versetzt; das Gemisch bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt und während 4 Stunden auf 85° bis 90° erhitzt. Es bilden sich zwei Schichten, die getrennt wurden. Das noch gelbliche Rohbromid wurde zuerst bei gewöhnlicher Temperatur destilliert. Die Hauptfraktion, zwischen 89·5° und 91° übergegangen, schüttelte ich mehrmals mit Wasser, bis keine Bromwasserstoffsäure nachweisbar wurde, und destillierte erneut unter 29 cm *Hg*. Was zwischen 49·5° und 50° überging, hatte eine Reinheit von 99·4%, und dies ist das Isobromid Präparat III.

Es war Wert darauf zu legen, mit verschiedenen Präparaten zu arbeiten, da MICHAEL starke Unterschiede in der Umwandlungsgeschwindigkeit je nach Präparat gefunden hatte. Wie sich zeigen wird, verhalten sich meine drei Präparate in Hinsicht auf Reaktivität zwar nicht ganz gleich, aber doch viel gleichmässiger als diejenigen MICHAELS. (Die Reaktivität, gemessen durch die Zeitdauer zur Einstellung des Isomerisationsgleichgewichts, verhielt sich bei MICHAEL in den äussersten Fällen etwa wie 1 : 50, bei mir höchstens wie 1 : 5.)

Das Tertiärbromid ist nicht so empfindlich, es konnte vom Vergleich verschiedener Präparate abgesehen werden; übrigens lässt sich Tertiärbromid wegen seines tiefliegenden Siedepunkts leichter rein erhalten. Das von mir benutzte — natürlich wie schon oben beschrieben fraktionierte — Präparat stammte von Kahlbaum.

## 2. Die Versuchsanordnung.

### a) Die Gefässe.

Die vorbeschriebenen reinen Präparate wurden in kleine sogenannte Verbrennungskügelchen eingesaugt, zugeschmolzen und gewogen. Im Durchschnitt betrugen diese Mengen 0·3 g. Mit diesen Kügelchen wurden die Reaktionskolben beschickt.

Dieselben hatten folgenden Ansprüchen zu genügen:

Möglichst alkalifreies Glas; leichte Volumbestimmung; annähernde Kugelform und genügend gross, um die Konzentration niedrig halten zu können.

Am geeignetsten erwiesen sich kleine Kjeldahlkolben aus Jenaer Glas mit 75 bis 80 cm³ Fassungsraum. Vorbereitende Reinigung mit

Kaliumpermanganat und Schwefelsäure, hierauf Spülen mit Bisulfitlösung, Auswaschen, zuletzt mit heissem Alkohol und Trocknen. Nachdem das Substanzkügelchen hineingebracht war, wird der Hals des Kjeldahlkolbens zu einer Capillare ausgezogen, dann an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen, abgeschmolzen und das Substanzkügelchen durch Schütteln zertrümmert.

Je sechs solcher Gefässe hing ich an einer einfachen Aufhängevorrichtung in einem Siedekolben auf, der als Thermostat diente.

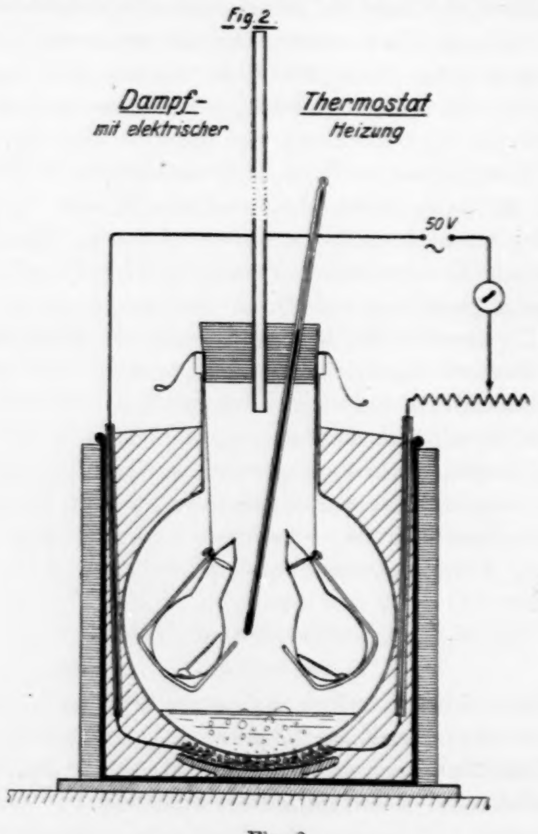



Fig. 2.

### b) Der Thermostat.

Siehe Fig. 2. Das Siedegefäss ist ein 3 Liter fassender Rundkolben mit langem Hals. Der Kolben sitzt auf einem pfannenartig ausgebildeten elektrischen Heizkörper und ist in einen Emailletopf ver-

senkt, der mit Filz bekleidet ist. Der Zwischenraum zwischen Kolben und Topf ist mit Asbestwolle ausgefüllt. Im Kolben werden ungefähr 300 g einer passenden Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Ein langes Steigrohr diente als Luftkühler. Als Siedeflüssigkeiten erwiesen sich die folgenden geeignet:

| | | |
|---|---|---|
| Tetrahydronaphthalin | Sdp. | 205° |
| *o*-Dichlorbenzol | „ | 178·5° |
| Benzoesäuremethylester | „ | 199° |
| Benzoesäureäthylester | „ | 213° |
| Salicylsäureäthylester | „ | 232° |
| Chinolin | „ | 240° |

Mit Kohlenwasserstoffen kann die Temperatur 1 Woche lang auf 0·5° konstant gehalten werden, ehe durch Verharzung ein Ansteigen des Siedepunkts bemerkt wird.

Beim Hineinbringen der kalten Reaktionskölbchen erfolgte eine unvermeidliche Abkühlung, die aber schon nach 2 bis 3 Minuten ausgeglichen war.

Nach passenden Zeiten werden die Kölbchen herausgenommen und so rasch wie möglich abgekühlt; ich brachte die heissen Kolben direkt in kaltes Wasser (nur einmal zersprang eins).

### c) Die Analyse.

beruht auf der leichten Hydrolysierbarkeit des Tertiärbutylbromids. Schon Eltekoff[1]) hatte erkannt, dass Tertiärbromid mit der 50fachen Menge Wasser auf 100° erhitzt, vollständig in den Alkohol und Bromwasserstoff zerfällt, während Isobromid nicht angegriffen wird. Später fanden Michael und Leupold[2]), dass Tertiärbromid schon bei gewöhnlicher Temperatur binnen 10 bis 15 Minuten vollständig verseift wird. Dementsprechend habe ich folgendermassen gearbeitet:

Der Schnabel des erkalteten Kölbchens wurde unter Wasser abgebrochen. Nachdem das Kölbchen ungefähr zu zwei Dritteln mit Wasser vollgesogen war, wurde die Öffnung mit Picein zugekittet und auf der Schüttelmaschine mindestens 30 Minuten kräftig geschüttelt. Hierauf wird nach Umgiessen in ein Becherglas mit einem Überschuss an $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung das Bromion gefällt und in üblicher Weise mit $^1/_{10}$ norm. Ammonrhodanatlösung zurücktitriert. Die An-

[1]) Eltekoff, Berl. Ber. 8, 1244. 1875. [2]) Michael und Leupold, Ann. d. Chem. **379**, 287. 1911.

zahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ norm. Silbernitrats ist gleich der Anzahl $^1/_{10}$ Millimole Tertiärbromid. Das Isobromid ergibt sich aus der Differenz: Einwage—Tertiärbromid.

Schliesslich wird der Rauminhalt des Kölbchens durch Füllen mit Wasser aus einer Bürette auf $^1/_{10}$ cm³ genau gemessen. Dieses Datum braucht man zur Umrechnung auf Konzentrationen. Es versteht sich, dass bei der Reaktionstemperatur die Stoffe vollständig vergast sind.

Ich prüfte die Richtigkeit der analytischen Bestimmung mit einem synthetisch hergestellten Gemisch der Bromide. Es ergaben sich Werte, die auf 0·1 % bis 0·2% mit der Einwage übereinstimmten.

Da bei der Evakuierung an der Wasserstrahlpumpe ein Luftrest verbleibt, prüfte ich auch durch Kontrollversuche, in denen mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe evakuiert worden war, ob dieser Luftrest etwas ausmacht. Ich fand einen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit von 5%, höchstens 10% zugunsten des Luftrestes; d. h. der Luftrest macht wenig aus.

Schliesslich war noch zu kontrollieren, ob nach der Abschreckung freier Bromwasserstoff vorhanden ist, herrührend von der Dissoziation der Bromide in Butylen und Bromwasserstoff bei der Arbeitstemperatur. Einige Reaktionskölbchen wurden, nachdem sie 10 bis 12 Stunden auf 205° und 232° erhitzt und rasch abgeschreckt waren, sofort acidimetrisch titriert. Das in den Kolben hineingesaugte Wasser war zum voraus mit Methylorange gefärbt. Das eindringende Wasser füllte den Kolben fast ganz, bis auf eine kleine Blase, was sofort beweist, dass bloss sehr wenig Isobutylen vorhanden sein konnte. Nun wurde das allerdings nach rot verfärbte Wasser so rasch wie möglich mit $^1/_{10}$ norm. Natronlauge titriert. Zum Umschlag bedurfte es 0·5 bis 0·8 cm³. Hiervon dürfte noch die Hälfte für bereits eingetretene Hydrolyse abzuziehen sein, so dass für freien Bromwasserstoff höchstens 0·3 bis 0·4 cm³ verbleiben; dies bedeutet einige Prozente freien Bromwasserstoff, bezogen auf die gesamte Einwage.

### d) Die Berechnung.

Der zuletzt geprüfte Umstand zeigt, dass die Dissoziation in Bromwasserstoff und Butylen, die bei der Arbeitstemperatur zweifellos Platz greift, sich sehr rasch ins Gleichgewicht setzt. Es kann dies aber nicht für beide Dissoziationen, des Iso und des Tert, gelten, da sonst das Isomerisationsgleichgewicht auf dem Umwege sich ebenfalls sehr

rasch einstellen müsste, was bestimmt nicht der Fall ist. Es muss also eine der beiden langsam sein. BRUNEL[1]) findet, dass die Bildung des Tertiärbromids aus Butylen und Bromwasserstoff überaus viel schneller geht als diejenige des Isobromids, namentlich wenn bei der Abkühlung erst Verflüssigung eingetreten ist, bilde sich allein und sofort Tertiärbromid. Hieraus geht hervor, dass die bei der Analyse gefundene Menge Isobromid derjenigen, die bei der Reaktionstemperatur wirklich vorhanden ist, unbedenklich gleich zu setzen ist (d. h.: was sich an Isobromid bei der Abkühlung gebildet haben könnte, ist zu vernachlässigen. Auch BRUNEL hat so gerechnet).

Man darf also rechnen: Wert der Einwage — Wert der Silbertitration = Isobromid.

Anders steht es mit dem Tertiärbromid. Die Silbertitration gibt nicht den wirklichen Wert des Tert bei der Reaktionstemperatur an. Um ihn aus dem Titrationswert zu erhalten, müsste er mit dem jeweilig herrschenden Dissoziationsgrad multipliziert werden. Die Bestimmungen, die BRUNEL über diese Dissoziationsgrade gemacht hat, reichen aber nicht aus, um in meinen Versuchen die betreffenden, auch noch zeitlich variabeln Dissoziationsgrade mit genügender Sicherheit auszuwerten. Daher habe ich die Werte der Silbertitration unkorrigiert für die Effektivwerte des Tertiärbromids gesetzt. Der Fehler, der hierdurch begangen wird, wirkt sich in der $v$, $\Delta$-Kurve dahin aus, dass auf der Tertiärseite die $\Delta$-Werte zu gross gerechnes werden. Sie wären maximal vielleicht bis gegen 50% zu reduzieren. Wie man jedoch sehen wird, macht diese Unsicherheit für das Hauptergebnis nichts aus.

Die Analysenwerte werden passend zunächst in Umsatzprozenten $p$ ausgedrückt und finden Darstellung in Kurven: relativer Umsatz—Zeit.

Enthalten die so gewonnenen Isothermen in genügender Anzahl günstig gelegene Messungspunkte, so sind aus ihnen $C$—$t$-Kurven (Konzentration—Zeitkurven) zu konstruieren.

Hierzu ist wegen der mangelhaften Gleichheit der Anfangskonzentrationen ein kleines Ausgleichsverfahren nötig. Stellen auf der schematischen Fig. 3 die Kreispunkte drei Ausgangs- und die Kreuzpunkte je einen Versuchspunkt auf je einer der drei Isothermen vor, so muss man sich eine der Isothermen (z. B. die obere) auswählen und die

[1]) BRUNEL, loc. cit., S. 1991, 2002. J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1978. 1917.

anderen Punkte (z. B. für $t_1$ und $t_3$) auf jene verpflanzen. Dies geschieht durch proportionale Vergrösserung der Ordinaten.

Aus den so erhaltenen $C$—$t$-Kurven (die ich nicht wiederzugeben brauche), werden sodann stückweise, als Differenzenquotienten, die $v$-Werte berechnet und auf die zur jeweiligen Zeitmitte herrschenden Konzentrationen, welche die $\Delta$-Werte liefern, bezogen.

Wird z. B. für die Umwandlung des Isobromids gefunden: $v_1 = \frac{A - x_1}{t_1 - t_0}$ ($A$ = Ausgangskonzentration an Isobromid zur Zeit $t_0$, $x_1$ = Titrationswert zur Zeit $t_1$), so ist die zugehörige Isokonzentration $C_1 = \frac{A + x_1}{2}$ $\left(\text{die gleichzeitige Tertkonzentration wäre } \frac{A - x_1}{2}\right)$.

Hieraus berechnet sich der $\Delta$-Wert, wie schon weiter oben an-

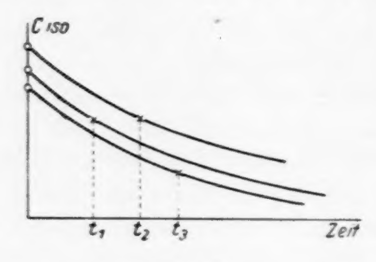



Fig. 3.

gegeben. Als $K$-Werte werden, aus später zu ersehendem Grunde, diejenigen eingesetzt, die bei der Umwandlung Iso → Tert gewonnen werden.

Wo angängig, ist auch aus den $C$—$t$-Kurven nach der bekannten Gleichung der ersten Ordnung

$$k \cdot t = \ln \frac{A - \xi}{A - x - \xi}$$

($\xi$ = der Titrationswert beim Gleichgewicht; $k$ ist die Summe der Partialgeschwindigkeiten $k_i + k_t$, welche definiert sind als

$$-\frac{dC_{\text{iso}}}{dt} = k_i \cdot C_{\text{iso}} \quad \text{und} \quad -\frac{dC_{\text{tert}}}{dt} = k_t \cdot C_{\text{tert}})$$

eine Geschwindigkeitskonstante $k$ berechnet und in die Tabellen aufgenommen worden, die nun nach dem Gesagten ohne weiteres verständlich sein werden.

## V. Messungen.

### Tabelle 1. Umsatzprozente—Zeit.

Tert → Iso (99·4%iges Tert). $T = 205°$ (Tetralindampf).

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum in cm³ | Titer = Millimol Tert | Konzentr. am Anfang | Konzentr. am Ende $x_1$ | Umsatz $= p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 240 | 0·4276 | 3·121 | 79·8 | 3·01 | 0·03911 | 0·03771 | 0·036 |
| 2 | 750 | 0·3859 | 2·817 | 81·5 | 2·61 | 0·03457 | 0·03202 | 0·073 |
| 3 | 1260 | 0·3779 | 2·759 | 80·0 | 2·648 | 0·03449 | 0·0331 | 0·041 |
| 4 | 1380 | 0·3926 | 2·866 | 82·2 | 2·675 | 0·03487 | 0.03254 | 0·067 |
| 5 | 2310 | 0·3452 | 2·520 | 79·9 | 2·355 | 0·0315 | 0·02944 | 0·062 |
| 6 | 2760 | 0·3558 | 2·597 | 79·3 | 2·45 | 0·03275 | 0·0309 | 0·057 |
| 7 | 2760 | 0·3438 | 2·508 | 79·8 | 2·344 | 0·03135 | 0·0293 | 0·066 |
| 8 | 3120 | 0·4210 | 3·073 | 80·3 | 2·812 | 0·03827 | 0·03502 | 0·085 |
| 9 | 3720 | 0·3482 | 2·541 | 80·0 | 2·227 | 0·03176 | 0·02784 | 0·124 |
| 10 | 4560 | 0·3461 | 2·5265 | 82·1 | 2·334 | 0·03077 | 0·02843 | 0·077 |

Bemerkung: Der $p$-Wert von Nr. 2 ist, wahrscheinlich durch Analysenfehler, als zu hoch anzusehen.

### Berechnung von $k$ nach Tabelle 1.

Tert → Iso. $T = 205°$. $p = 0·66$ (Tabelle 4).

| Nr. | Zeit in Min. | $A$ Anfangskonz. Tert | $x = A - x_1$ | $\xi = A \cdot p$ | $A - \xi$ | $A - x - \xi$ | $0·43\, k = \frac{1}{t} \lg \frac{A - \xi}{A - x - \xi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 240 | 0·0391 | 0·0014 | 0·0258 | 0·0133 | 0·0119 | $0·54 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 1380 | 0·0349 | 0·0024 | 0·0226 | 0·0123 | 0·0099 | $0·10 \cdot 10^{-3}$ |
| 10 | 4560 | 0·0308 | 0·0024 | 0·0202 | 0·0106 | 0·0082 | $0·03 \cdot 10^{-3}$ |

Die Umlagerung ist verzögert; also keine Konstanz von $k$. (Gilt auch für die beiden nächsten Tabellen.)

### $v$—$\Delta$-Kurve nach Tabelle 1. Tert → Iso. $T = 205°$. $K = 1·95$

| Zeit in Min. | Konzentr. Tert | $C_t = \frac{A+x}{2}$ | $C_i = \frac{A-x}{2}$ | $\Delta = C_t - K \cdot C_i$ | $v = \frac{dC}{dt} = \frac{A - x_1}{t_1 - t_0}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·0391 | | | | |
| 240 | 0·0377 | 0·0384 | 0·0007 | 0·037 | $5·85 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·0349 | | | | |
| 1380 | 0·0325 | 0·0337 | 0·0012 | 0·0313 | $1·74 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·0328 | | | | |
| 2760 | 0·0309 | 0·0319 | 0·0009 | 0·0301 | $0·29 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·0345 | | | | |
| 1260 | 0·0331 | 0·0338 | 0·0007 | 0·0324 | $1·11 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·0314 | | | | |
| 2760 | 0·0293 | 0·0304 | 0·0011 | 0·0283 | $0·78 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·0318 | | | | |
| 3720 | 0·0278 | 0·0298 | 0·0020 | 0·0258 | $0·11 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·0308 | | | | |
| 4560 | 0·0284 | 0·0296 | 0·0012 | 0·0272 | $0·09 \cdot 10^{-6}$ |

## Tabelle 2. Umsatzprozente—Zeit.

Tert → Iso (99·4%iges Tert). $T = 232°$ (Äthylsalicylat).

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum in $cm^3$ | Titer = Millimol Tert | Konzentr. am Anfang | Konzentr. am Ende $x_1$ | Umsatz $= p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 240 | 0·3147 | 2·297 | 81·4 | 2·137 | 0·02822 | 0·02625 | 0·069 |
| 2 | 300 | 0·3214 | 2·3462 | 77·9 | 2·159 | 0·03012 | 0·02772 | 0·078 |
| 3 | 720 | 0·4163 | 3·039 | 79·8 | 2·753 | 0·03808 | 0·0345 | 0·094 |
| 4 | 1260 | 0·3080 | 2·2483 | 81·2 | 2·04 | 0·02727 | 0·02513 | 0·093 |
| 5 | 1440 | 0·3768 | 2·751 | 80·0 | 2·515 | 0·03439 | 0·03144 | 0·086 |
| 6 | 2040 | 0·4210 | 3·073 | 80·8 | 2·696 | 0·03803 | 0·03337 | 0·123 |
| 7 | 2460 | 0·3189 | 2·382 | 78·5 | 2·12 | 0·03034 | 0·02701 | 0·110 |
| 8 | 3000 | 0·3401 | 2·4827 | 80·8 | 2·147 | 0·03073 | 0·02657 | 0·135 |
| 9 | 4020 | 0·3710 | 2·708 | 79·5 | 2·446 | 0·03406 | 0·03077 | 0·097 |
| 10 | 4170 | 0·4412 | 3·2207 | 80·3 | 2·899 | 0·04011 | 0·0361 | 0·099 |
| 11 | 5280 | 0·4036 | 3·015 | 80·3 | 2·67 | 0·03754 | 0·03325 | 0·113 |

Die sechs letzten Werte können als die des Gleichgewichts betrachtet werden und geben $p$ (Mittelwert) = 0·113.

## Berechnung von $k$ nach Tabelle 2.

Tert → Iso. $T = 232°$. $p = 0{\cdot}797$ (Tabelle 5).

| Nr. | Zeit in Min. | $A$ Anfangskonz. Tert | $x = A - x_1$ | $\xi = A \cdot p$ | $A - \xi$ | $A - x - \xi$ | $0{\cdot}43\,k = \frac{1}{t}\lg\frac{A-\xi}{A-x-\xi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 240 | 0·0282 | 0·0019 | 0·0225 | 0·0057 | 0·0038 | $0{\cdot}734 \cdot 10^{-3}$ |
| 2 | 300 | 0·03012 | 0·0024 | 0·0240 | 0·0061 | 0·0037 | $0{\cdot}573 \cdot 10^{-3}$ |
| 3 | 720 | 0·03808 | 0·0036 | 0·0304 | 0·0077 | 0·0041 | $0{\cdot}378 \cdot 10^{-3}$ |

## $v$—$\varDelta$-Kurve nach Tabelle 2.

Tert → Iso. $T = 232°$. $K = 3{\cdot}93$.

| Zeit in Min. | Konzentr. Tert | $C_t = \frac{A+x}{2}$ | $C_i = \frac{A-x}{2}$ | $\varDelta = C_t - K \cdot C_i$ | $v = \frac{dC}{dt} = \frac{A-x}{t_1 - t_0}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·0282 | | | | |
| 240 | 0·0263 | 0·0272 | 0·0009 | 0·0237 | $7{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·0301 | | | | |
| 300 | 0·0277 | 0·0289 | 0·0012 | 0·0242 | $8{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·0381 | | | | |
| 720 | 0·0345 | 0·0363 | 0·0018 | 0·0292 | $5{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·03803 | | | | |
| 2040 | 0·03337 | 0·0357 | 0·0023 | 0·0267 | $2{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·03073 | | | | |
| 3000 | 0·02657 | 0·02875 | 0·0021 | 0·0205 | $1{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ |

### Tabelle 3. Umsatzprozente—Zeit.

Tert → Iso (99·4%iges Tert). $T = 240°$. (Chinolindampf)

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum in cm³ | Titer = Millimol Tert | Konzentr. am Anfang | Konzentr. am Ende $x_1$ | Umsatz $= p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 90 | 0·3483 | 2·5425 | 75·7 | 2·456 | 0·03358 | 0·03244 | 0·034 |
| 2 | 195 | 0·2906 | 2·1213 | 80·2 | 1·988 | 0·02645 | 0·0248 | 0·063 |
| 3 | 420 | 0·3301 | 2·4097 | 79·5 | 2·211 | 0·03133 | 0·02781 | 0·083 |
| 4 | 750 | 0·3524 | 2·5725 | 77·8 | 2·328 | 0·03307 | 0·0299 | 0·095 |
| 5 | 1320 | 0·3311 | 2·417 | 81·1 | 2·169 | 0·0298 | 0·02675 | 0·103 |
| 6 | 1740 | 0·3160 | 2·307 | 80·0 | 2·097 | 0·0288 | 0·0262 | 0·091 |

### Berechnung von $k$ nach Tabelle 3.

Tert → Iso. $T = 240°$. $p = 0·854$ (Tabelle 6).

| Nr. | Zeit in Min. | $A$ Anfangskonz. Tert | $x = A - x_1$ | $\xi = A \cdot p$ | $A - \xi$ | $A - x - \xi$ | $0·43\,k = \frac{1}{t}\lg\frac{A-\xi}{A-x-\xi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 90 | 0·0336 | 0·0012 | 0·0286 | 0·005 | 0·0038 | $1·5 \cdot 10^{-3}$ |
| 2 | 195 | 0·0265 | 0·0018 | 0·0227 | 0·0038 | 0·0020 | $0·3 \cdot 10^{-3}$ |
| 3 | 420 | 0·0313 | 0·0036 | 0·0266 | 0·0047 | 0·0011 | $0·6 \cdot 10^{-3}$ |

### $v$—$\varDelta$-Kurve nach Tabelle 3.

Tert → Iso. $T = 240°$. $K = 5·85$.

| Zeit in Min. | Konzentr. Tert | $C_t = \frac{A+x}{2}$ | $C_i = \frac{A-x}{2}$ | $\varDelta = C_t - K \cdot C_i$ | $v = \frac{dC}{dt} = \frac{A-x}{t_1 - t_0}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·0336 | | | | |
| 90 | 0·0324 | 0·0330 | 0·0006 | 0·0295 | $12·5 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·0265 | | | | |
| 195 | 0 0248 | 0·0257 | 0·0009 | 0·0204 | $8·8 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·0313 | | | | |
| 420 | 0·0278 | 0·0296 | 0·0018 | 0·0191 | $8·3 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·0331 | | | | |
| 750 | 0·0299 | 0·0315 | 0·0516 | 0·0221 | $4·3 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·0298 | | | | |
| 1320 | 0·0268 | 0·0283 | 0·0015 | 0·0195 | $2·3 \cdot 10^{-6}$ |
| 0 | 0·0288 | | | | |
| 1740 | 0·0262 | 0·0275 | 0·0013 | 0·0200 | $1·5 \cdot 10^{-6}$ |

### Tabelle 4. Umsatzprozente—Zeit.

Iso → Tert (Präparat I). $T = 205°$ (Tetralindampf).

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum in $cm^3$ | Titer = Millimol Tert | Konzentr. am Anfang | Konzentr. am Ende $x_1$ | Umsatz $= p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 | 0·3556 | 2·596 | 79·2 | 1·833 | 0·0328 | 0·0096 | 0·706 |
| 2 | 180 | 0·3748 | 2·736 | 74·4 | 1·854 | 0·0366 | 0·0118 | 0·678 |
| 3 | 300 | 0·4430 | 3·234 | 77·5 | 2·136 | 0·0417 | 0·0142 | 0·661 |
| 4 | 720 | 0·4849 | 3·540 | 78·2 | 2·343 | 0·0453 | 0·0153 | 0·662 |
| 5 | 1440 | 0·4972 | 3·6294 | 81·0 | 2·348 | 0·0448 | 0·0158 | 0·647 |
| 6 | 2880 | 0·4180 | 3·0514 | 79·8 | 2·083 | 0·0382 | 0·0121 | 0·683 |

Mittel aus den vier letzten Werten = 66·2. Daraus $K = \frac{C_t}{C_i} = \frac{66\cdot2}{33\cdot8} = 1\cdot95$.

### Berechnung von $k$ nach Tabelle 4.

Iso → Tert. $T = 205°$. $p = 0\cdot34$.

| Nr. | Zeit in Min. | $A$ Anfangskonz. | $x = A - x_1$ | $\xi = A \cdot p$ | $A - \xi$ | $A - x - \xi$ | $0{\cdot}43k = \frac{1}{t} \lg \frac{A-\xi}{A-x-\xi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Extrapoliert | 120 | 0·0417 | 0·0192 | 0·0142 | 0·0275 | 0·0083 | $1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ |

### $v$—$\Delta$-Kurve nach Tabelle 4.

Iso → Tert. $T = 205°$. $K = 1\cdot95$.

| Zeit in Min. | Konzentr. Iso | $C_i = \frac{A+x}{2}$ | $C_t = \frac{A-x}{2}$ | $\Delta = K \cdot C_i - C_t$ | $v = \frac{dC}{dt} = \frac{A-x}{t_1 - t_0}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·0417 | | | | |
| 120 | 0·0225 | 0·0321 | 0·0096 | 0·0529 | $160 \cdot 10^{-6}$ |

### Tabelle 5. Umsatzprozente—Zeit.

Iso → Tert (Präparat I). $T = 232°$ (Äthylsalicylat).

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum in $cm^3$ | Titer = Millimol Tert | Konzentr. am Anfang | Konzentr. am Ende $x_1$ | Umsatz $= 1 - p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 40 | 0·4194 | 3·0615 | 79·4 | 1·987 | 0·03855 | 0·0135 | 0·649 |
| 2 | 135 | 0·4264 | 3·1126 | 79·0 | 2·355 | 0·0394 | 0·0096 | 0·757 |
| 3 | 240 | 0·4228 | 3·086 | 80·1 | 2·302 | 0·0385 | 0·0098 | 0·746 |
| 4 | 660 | 0·3901 | 2·8477 | 81·2 | 2·27 | 0·0351 | 0·00712 | 0·797 |

Daraus $K = 3\cdot93$.

### Berechnung von $k$ nach Tabelle 5.

Iso → Tert. $T = 232°$. $p = 0·203$.

| Nr. | Zeit in Min. | $A$ Anfangs-konz. | $x = A - x_1$ | $\xi = A \cdot p$ | $A - \xi$ | $A - x - \xi$ | $0·43\,k = \frac{1}{t} \lg \frac{A-\xi}{A-x-\xi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 40 | 0·0386 | 0·0251 | 0·0078 | 0·0308 | 0·0057 | $18·3 \cdot 10^{-3}$ |
| 2 | 135 | 0·0394 | 0·0298 | 0·0080 | 0·0314 | 0·0016 | $9·58 \cdot 10^{-3}$ |

### $v$—$\Delta$-Kurve nach Tabelle 5.

Iso → Tert. $T = 232°$. $K = 3·93$.

| Zeit in Min. | Konzentr. Iso | $C_i = \frac{A+x}{2}$ | $C_t = \frac{A-x}{2}$ | $\Delta = K \cdot C_i - C_t$ | $v = \frac{dC}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·9390 | | | | |
| 100 | 0·0115 | 0·0253 | 0·0138 | 0·0856 | $275 \cdot 10^{-6}$ |

### Tabelle 6. Umsatzprozente—Zeit.

Iso → Tert (Präparat I). $T = 240°$ (Chinolindampf).

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum in cm³ | Titer = Millimol Tert | Konzentr. am Anfang | Konzentr. am Ende $x_1$ | Umsatz $= 1 - p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 | 0·4321 | 3·0824 | 80·6 | 2·425 | 0·03824 | 0·00816 | 0·769 |
| 2 | 300 | 0·3702 | 2·7024 | 78.3 | 2·275 | 0·0345 | 0·00546 | 0·857 |
| 3 | 480 | 0·4598 | 3·3565 | 80·5 | 2·867 | 0·0407 | 0·00608 | 0·854 |
| 4 | 780 | 0·4602 | 3·3593 | 79·5 | 2·883 | 0·0423 | 0·00599 | 0·858 |
| 5 | 1350 | 0·4557 | 3·3265 | 79·6 | 2·824 | 0·0418 | 0·00631 | 0·849 |

Mittel aus den vier letzten Werten, die das Gleichgewicht darstellen: 0·854.
Daraus $K = \frac{1-p}{p} = 5·85$.

### Berechnung von $k$ nach Tabelle 6.

Iso → Tert. $T = 240°$. $p = 0·146$.

| t | Zeit in Min. | $A$ Anfangs-konz. | $x = A - x_1$ | $\xi = A \cdot p$ | $A - \xi$ | $A - x - \xi$ | $0·43\,k = \frac{1}{t} \lg \frac{A-\xi}{A-x-\xi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 | 0·0382 | 0·030 | 0·0056 | 0·0326 | 0·0026 | $23·1 \cdot 10^{-3}$ |

$v$—$\Delta$-Kurve nach Tabelle 6.

Iso → Tert. $T = 240°$. $K = 5{\cdot}85$.

| Zeit in Min. | Konzentr. Iso | $C_i = \frac{A+x}{2}$ | $C_t = \frac{A-x}{2}$ | $\Delta = K \cdot C_i - C_t$ | $v = \frac{dC}{dt} = \frac{A-x}{t_1 - t_0}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·0382 | | | | |
| 60 | 0·0082 | 0·0232 | 0·0150 | 0·118 | $500 \cdot 10^{-6}$ |

Die Tabellen 1 bis 6 werden in Fig. 4 dargestellt, in welcher die umgesetzten Mengen in Prozenten ausgedrückt sind [= $100 \cdot p$ oder $100 \cdot (1 - p)$]. In dieser Figur ist der Unterschied der Geschwindigkeiten der Hin- und Herumwandlungen gut zu sehen, sowie das Gebiet der Reaktionslosigkeit. Es kommt auch zum Vorschein, dass, je höher die Temperatur, um so näher die Kurven der Hin- und Herumwandlung zusammenkommen.

Die entsprechenden $v$—$\Delta$-Kurven werden durch Fig. 5 dargestellt. Es ist hinzuzufügen, dass es nicht möglich war, mehr Punkte auf der Isoseite zu bekommen, weil die Geschwindigkeit zu gross ist. Das Gleichgewicht war bei der ersten Bestimmung schon ganz oder beinahe erreicht, so dass die Zeit, die zur Berechnung der Geschwindigkeit diente, vielleicht schon zu gross angesetzt ist.

Es wäre auch möglich, dass mit mehr Bestimmungspunkten nicht eine Gerade, sondern eine Kurve entstanden wäre. Immerhin hätte sich die Krümmung nur bei einiger Entfernung des Gleichgewichts bemerkbar gemacht; in der Nähe desselben wäre die Neigung eine kaum verschiedene gewesen, der gleiche Knick wäre zustande gekommen.

Tabelle 7. Umsatzprozente—Zeit.

Iso → Tert (Präparat II). $T = 178{\cdot}5°$ (Dichlorbenzol).

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum in cm³ | Titer = Millimol Tert | Konzentr. am Anfang | Konzentr. am Ende | Umsatz $= 1 - p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 100 | 0·5248 | 3·831 | 79·5 | 0·21 | 0·04819 | 0·04555 | 0·055 |
| 2 | 150 | 0·4600 | 3·358 | 79·3 | 0·117 | 0·04235 | 0·04088 | 0·035 |
| 3 | 300 | 0·4429 | 3.233 | 79·0 | 1·063 | 0·04093 | 0·02747 | 0·328 |
| 4 | 360 | 0·4459 | 3·255 | 78·8 | 1·047 | 0·04131 | 0·02802 | 0·321 |
| 5 | 450 | 0·4368 | 3·189 | 79·7 | 1·001 | 0·04001 | 0·02745 | 0·314 |
| 6 | 1200 | 0·5855 | 4·274 | 79·8 | 1·337 | 0·05356 | 0·0368 | 0·313 |
| 7 | 1500 | 0·5276 | 3·8515 | 79·5 | 1·251 | 0·04845 | 0·03272 | 0·325 |
| 8 | 2100 | 0·4949 | 3·6135 | 78·7 | 1·199 | 0·04592 | 0·03069 | 0·332 |

Ihrer Gestalt nach eignete sich diese Kurve zur weiteren Umrechnung auf $v$—$\Delta$-Werte nicht.

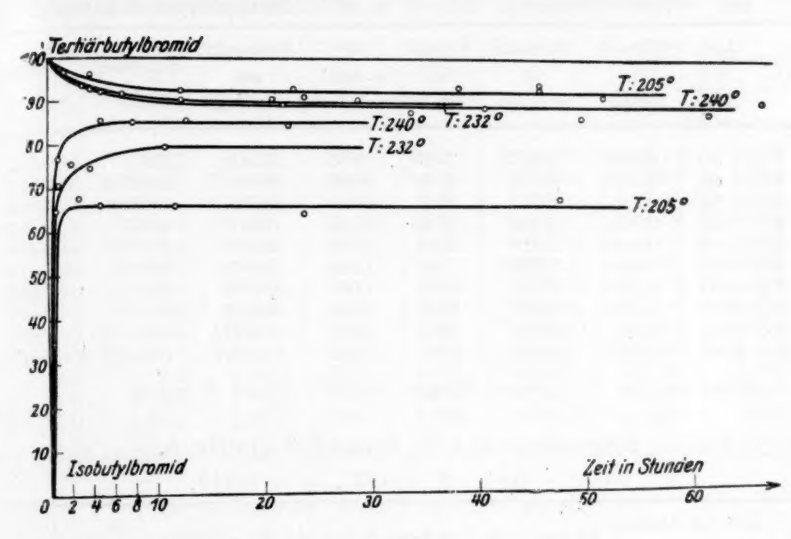

Tertiärbutylbromid
T: 205°
T: 240°
T: 240°
T: 232°
T: 232°
T: 205°
Isobutylbromid
Zeit in Stunden
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
2
4
6
8
10
20
30
40
50
60

Fig. 4.

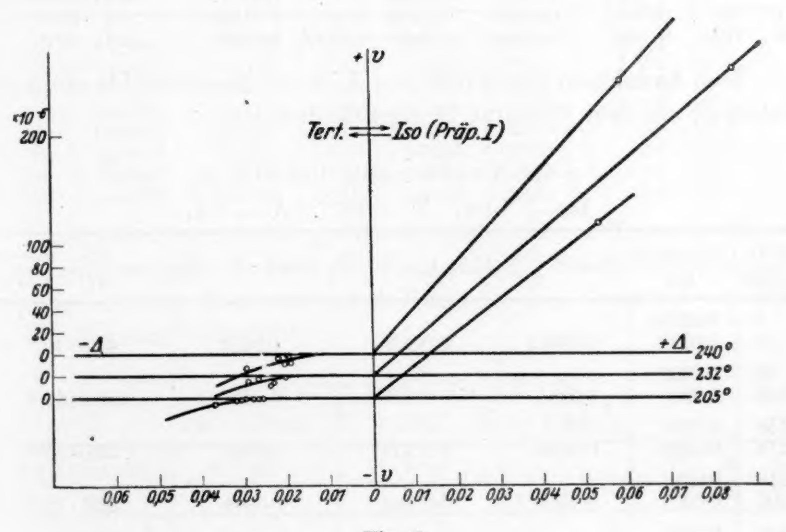

+v
Tert. ⇄ Iso (Präp. I)
200
100
80
60
40
20
0
0
0
-Δ
+Δ
240°
232°
205°
-v
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08

Fig. 5.

## Tabelle 8. Umsatzprozente—Zeit.

Iso → Tert (Präparat II). $T = 197°$ (Methylbenzoatdampf).

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum in cm³ | Titer = Millimol Tert | Konzentr. am Anfang | Konzentr. am Ende | Umsatz $= 1 - p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 30 | 0·3380 | 2·4673 | 77·6 | 0·083 | 0·0318 | 0·0307 | 0·034 |
| 2 | 60 | 0·3701 | 2·702 | 79·3 | 0·122 | 0·03407 | 0·03253 | 0·045 |
| 3 | 60 | 0·2937 | 2·144 | 80·2 | 0·106 | 0·02673 | 0·0254 | 0·049 |
| 4 | 120 | 0·4034 | 2·945 | 77·6 | 0·485 | 0·03795 | 0·0317 | 0·165 |
| 5 | 180 | 0·3930 | 2·869 | 80·2 | 1·325 | 0·0358 | 0·01925 | 0·462 |
| 6 | 240 | 0·4142 | 3·0236 | 79·6 | 1·262 | 0·0379 | 0·0221 | 0·417 |
| 7 | 480 | 0·3393 | 2·477 | 81·0 | 1·094 | 0·0306 | 0·0171 | 0·442 |
| 8 | 1200 | 0·3864 | 2·821 | 79·6 | 1·526 | 0·0354 | 0·0163 | 0·541 |
| 9 | 1320 | 0·2807 | 2·049 | 76·5 | 1·212 | 0·02714 | 0·01108 | 0·592 |
| 10 | 2580 | 0·3399 | 2·481 | 79·8 | 1·521 | 0·03109 | 0·01203 | 0·613 |

Mittel aus den drei letzten Werten = 0·582; daraus $K = 1·4$.

## Berechnung von $k$ nach Tabelle 8.

Iso → Tert. $T = 197°$. $p = 0·418$.

| Nr. | Zeit in Min. | $A$ Anfangskonz. | $x = A - x_1$ | $\xi = A \cdot p$ | $A - \xi$ | $A - x - \xi$ | $0·43\,k = \frac{1}{t} \lg \frac{A-\xi}{A-x-\xi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 30 | 0·0318 | 0·0011 | 0·01329 | 0·01851 | 0·01741 | $0·89 \cdot 10^{-3}$ |
| 3 | 60 | 0·03407 | 0·0154 | 0·00143 | 0.01981 | 0·01827 | $0·59 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 120 | 0·03705 | 0·00625 | 0·01586 | 0·0221 | 0·01584 | $1·2 \cdot 10^{-3}$ |
| 5 | 180 | 0·0368 | 0·01655 | 0·01496 | 0·02084 | 0·00429 | $3·81 \cdot 10^{-3}$ |

Das Anwachsen der Werte von $k$ ist ein Ausdruck für die Autokatalyse, die dem Präparat II eigentümlich ist.

## $v$—$\Delta$-Kurve nach Tabelle 8.

Iso → Tert. $T = 197°$. $K = 1·4$.

| Zeit in Min. | Konzentr. Iso | $C_i = \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $C_t = A - \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $\Delta = K \cdot C_i - C_t$ | $v = \frac{dC}{dt} = \frac{x_1 - x_2}{t_2 - t_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0<br>96 | 0·03795<br>0·0332 | 0·03557 | 0·00238 | 0·0403 | $49·5 \cdot 10^{-6}$ |
| 96<br>156 | 0·0332<br>0·0255 | 0·0294 | 0·00855 | 0·0267 | $128·0 \cdot 10^{-6}$ |
| 156<br>218 | 0·0255<br>0·0222 | 0·0238 | 0·01415 | 0·0144 | $53·0 \cdot 10^{-6}$ |
| 218<br>300 | 0·0222<br>0·0204 | 0·0213 | 0·01665 | 0·0089 | $22·0 \cdot 10^{-6}$ |
| 300<br>395 | 0·0204<br>0·0192 | 0·0198 | 0·01815 | 0·0056 | $12·6 \cdot 10^{-6}$ |
| 395<br>510 | 0·0192<br>0·0183 | 0·0187 | 0·01925 | 0·0033 | $8·0 \cdot 10^{-6}$ |

Tabelle 9. Umsatzprozente—Zeit.
Iso → Tert (Präparat II). $T = 205°$ (Tetralindampf).

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum in cm³ | Titer = Millimol Tert | Konzentr. am Anfang | Konzentr. am Ende | Umsatz $= 1 - p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 30 | 0·3592 | 2·6221 | 81·2 | 0·104 | 0·03229 | 0·03101 | 0·039 |
| 2 | 75 | 0·3027 | 2·2096 | 79·0 | 0·104 | 0·02797 | 0·02665 | 0·047 |
| 3 | 90 | 0·3341 | 2·439 | 79·4 | 0·193 | 0·03072 | 0·02828 | 0·079 |
| 4 | 101 | 0·3519 | 2·569 | 76·6 | 1·331 | 0·03354 | 0·01616 | 0·518 |
| 5 | 114 | 0·3644 | 2·660 | 80·2 | 1·286 | 0·03317 | 0·01713 | 0·484 |
| 6 | 120 | 0·3636 | 2·654 | 80·0 | 1·07 | 0·03318 | 0·0198 | 0·403 |
| 7 | 121 | 0·4342 | 3·1695 | 79·3 | 1·603 | 0·03997 | 0·01976 | 0·506 |
| 8 | 135 | 0·3792 | 2·768 | 79·5 | 1·392 | 0·03482 | 0·01731 | 0·503 |
| 9 | 180 | 0·3744 | 2·733 | 79·8 | 1·506 | 0·03425 | 0·01538 | 0·551 |
| 10 | 240 | 0·3738 | 2·7287 | 79·0 | 1·473 | 0·03454 | 0·01589 | 0·540 |
| 11 | 300 | 0·3912 | 2·8555 | 80·8 | 1·671 | 0·03534 | 0·01465 | 0·585 |
| 12 | 600 | 0·3504 | 2·558 | 75·0 | 1·535 | 0·03411 | 0·01364 | 0·600 |
| 13 | 1200 | 0·3612 | 2·6367 | 79·6 | 1·623 | 0·03313 | 0·01274 | 0·615 |

Mittel aus den zwei letzten Werten $1 - p = 0·608$, $p = 0·392$. Daraus $K = 1·58$.

Berechnung von $k$ nach Tabelle 9.
Iso → Tert. $T = 205°$. $p = 0·392$.

| Nr. | Zeit in Min. | $A$ Anfangskonz. | $x = A - x_1$ | $\xi = A \cdot p$ | $A - \xi$ | $A - x - \xi$ | $0·43\,k = \frac{1}{t} \lg \frac{A - \xi}{A - x - \xi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 30 | 0·03997 | 0·00159 | 0·01567 | 0·0243 | 0·02271 | $1·0 \cdot 10^{-3}$ |
| 2 | 75 | 0·03997 | 0·00188 | 0·01567 | 0·0243 | 0·02242 | $0·46 \cdot 10^{-3}$ |
| 3 | 90 | 0·03997 | 0·00316 | 0·01567 | 0·0243 | 0·02114 | $0·67 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 101 | 0·03997 | 0·02071 | 0·01567 | 0·0243 | 0·00359 | $8·3 \cdot 10^{-3}$ |
| 5 | 114 | 0·03997 | 0·01932 | 0·01567 | 0·0243 | 0·00498 | $6·0 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | 120 | 0·03997 | 0·01612 | 0·01567 | 0·0243 | 0·00818 | $4·0 \cdot 10^{-3}$ |
| 7 | 121 | 0·03997 | 0·02021 | 0·01567 | 0·0243 | 0·00409 | $6·4 \cdot 10^{-3}$ |
| 8 | 135 | 0·03997 | 0·02010 | 0·01567 | 0·0243 | 0·00420 | $5·6 \cdot 10^{-3}$ |

Diese Tabelle wurde mit graphisch ausgeglichenen Konzentrationswerten ausgerechnet. Es lässt sich nach anfänglicher Selbstbeschleunigung eine gewisse Konstanz der $k$-Werte in dem Intervall von 100 bis 135 Minuten bemerken.

$v$—$\Delta$-Kurve nach Tabelle 9.
Iso → Tert. $T = 205°$. $K = 1·58$.

| Zeit in Min. | Konzentr. Iso | $C_i = \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $C_t = A - \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $\Delta = K \cdot C_i - C_t$ | $v = \frac{dC}{dt} = \frac{x_1 - x_2}{t_2 - t_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0<br>78 | 0·03997<br>0·0322 | 0·03607 | 0·0039 | 0·053 | $100 \cdot 10^{-6}$ |
| 78<br>108 | 0·0322<br>0·0231 | 0·0276 | 0·01237 | 0·0312 | $303 \cdot 10^{-6}$ |

$v-\varDelta$-Kurve nach Tabelle 9 (Fortsetzung).

| Zeit in Min. | Konzentr. Iso | $C_i = \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $C_t = A = \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $\varDelta = K \cdot C_i - C_t$ | $v = \frac{dC}{dt} = \frac{x_1 - x_2}{t_2 - t_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 108 | 0·0231 | | | | |
| 160 | 0·0194 | 0·0212 | 0·01877 | 0·0147 | $71{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ |
| 160 | 0·0194 | | | | |
| 243 | 0·0174 | 0·0184 | 0·02157 | 0·0075 | $24{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ |
| 243 | 0·0174 | | | | |
| 345 | 0·0164 | 0·0169 | 0·02307 | 0·0036 | $10{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ |
| 345 | 0·0164 | | | | |
| 468 | 0·0160 | 0·0162 | 0·02377 | 0·0018 | $3{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ |

Tabelle 10. Umsatzprozente—Zeit.

Iso → Tert (Präparat II). $T = 232°$ (Äthylsalicylatdampf).

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum in cm³ | Titer = Millimol Tert | Konzentr. am Anfang | Konzentr. am Ende | Umsatz $= 1 - p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 13 | 0·2885 | 2·106 | 79·8 | 0·15 | 0·02639 | 0·02451 | 0·071 |
| 2 | 17 | 0·2997 | 2·1878 | 77·0 | 0·17 | 0·02842 | 0·02625 | 0·076 |
| 3 | 21 | 0·2765 | 2·0184 | 78·8 | 1·38 | 0·02561 | 0·0081 | 0·684 |
| 4 | 25 | 0·3113 | 2·2724 | 79·0 | 1·308 | 0·02877 | 0·01221 | 0·576 |
| 5 | 30 | 0·3026 | 2·209 | 79·7 | 1·601 | 0·02772 | 0·00763 | 0·725 |
| 6 | 35 | 0·2920 | 2·1315 | 76·8 | 1·604 | 0·02776 | 0·00688 | 0·753 |
| 7 | 40 | 0·4168 | 3·0425 | 81·0 | 2·154 | 0·03756 | 0·01097 | 0·708 |
| 8 | 40 | 0·3583 | 2·6155 | 79·3 | 1·932 | 0·03298 | 0·00862 | 0·739 |
| 9 | 50 | 0·4155 | 3·033 | 76·0 | 2·058 | 0·03991 | 0·01283 | 0·679 |
| 10 | 60 | 0·3718 | 2·714 | 81·4 | 1·735 | 0·03334 | 0·01203 | 0·639 |
| 11 | 70 | 0·4278 | 3·123 | 80·8 | 2·151 | 0·03865 | 0·01203 | 0·689 |
| 12 | 80 | 0·3760 | 2·745 | 77·0 | 1·942 | 0·03565 | 0·01043 | 0·708 |
| 13 | 90 | 0·3105 | 2·2665 | 88·6 | 1·683 | 0·02558 | 0·00658 | 0·743 |
| 14 | 100 | 0·4098 | 2·9914 | 79·5 | 2·183 | 0·03763 | 0·01017 | 0·732 |
| 15 | 435 | 0·4165 | 3·0404 | 78·8 | 2·45 | 0·03858 | 0·00749 | 0·805 |
| 16 | 1230 | 0·3177 | 2·3192 | 80·5 | 1·862 | 0·02881 | 0·00568 | 0·803 |

Die beiden letzten Werte stellen das Gleichgewicht dar; ihr Mittelwert ist 0·804. Daraus $p = 0{\cdot}196$ und $K = 4{\cdot}12$.

Berechnung von $k$ nach Tabelle 10.

Iso → Tert. $T = 232°$. $p = 0{\cdot}196$.

| Nr. | Zeit in Min. | $A$ Anfangskonz. | $x = A - x_1$ | $\xi = A \cdot p$ | $A - \xi$ | $A - x - \xi$ | $0{\cdot}43\,k = \frac{1}{t} \lg \frac{A - \xi}{A - x - \xi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 13 | 0·02639 | 0·00188 | 0·00517 | 0·02122 | 0·01934 | 0·0031 |
| 2 | 17 | 0·02842 | 0·00217 | 0·00557 | 0·02625 | 0·02408 | 0·0022 |
| 3 | 21 | 0·02561 | 0·01751 | 0·00502 | 0·02059 | 0·00308 | 0·0393 |
| 4 | 25 | 0·02877 | 0·01656 | 0·00564 | 0·02313 | 0·00657 | 0·0219 |
| 5 | 30 | 0·02772 | 0·02009 | 0·00543 | 0·02229 | 0·00220 | 0·0336 |
| 6 | 35 | 0·02776 | 0·02088 | 0·00544 | 0·02232 | 0·00144 | 0·0340 |

Berechnung von $k$ nach Tabelle 10 (Fortsetzung).

| Nr. | Zeit in Min. | $A$ Anfang-konz. | $x = A - x_1$ | $\xi = A \cdot p$ | $A - \xi$ | $A - x - \xi$ | $0.43k = \frac{1}{t} \lg \frac{A - \xi}{A - x - \xi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | 40 | 0·03756 | 0·02659 | 0·00736 | 0·03020 | 0·00361 | 0·0231 |
| 8 | 40 | 0·03298 | 0·02436 | 0·00646 | 0·02652 | 0·00216 | 0·0272 |
| 9 | 50 | 0·03991 | 0·02708 | 0·00782 | 0·03209 | 0·00501 | 0·0161 |
| 10 | 60 | 0·03334 | 0·02131 | 0·00653 | 0·02681 | 0·00550 | 0·0115 |
| 11 | 70 | 0·03865 | 0·02662 | 0·00757 | 0·03108 | 0·00446 | 0·0120 |
| 12 | 80 | 0·03565 | 0·02522 | 0·00699 | 0·02868 | 0·00344 | 0·0115 |
| 13 | 90 | 0·02558 | 0·01900 | 0·00501 | 0·02057 | 0·00157 | 0·0124 |
| 14 | 100 | 0·03763 | 0·02746 | 0·00737 | 0·03026 | 0·00280 | 0·0103 |

Auch hier ist nach anfänglicher Selbstbeschleunigung eine gewisse Konstanz zu bemerken.

$v$—$\Delta$-Kurve nach Tabelle 10.

Iso → Tert. $T = 232°$. $K = 4·12$.

| Zeit in Min. | Konzentr. Iso | $C_i = \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $C_t = A - \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $\Delta = K \cdot C_i - C_t$ | $v = \frac{dC}{dt} = \frac{x_1 - x_2}{t_2 - t_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0<br>28 | 0·03991<br>0·0292 | 0·03455 | 0·00536 | 0·137 | $382 \cdot 10^{-6}$ |
| 28<br>36 | 0·0292<br>0·0192 | 0·0242 | 0·01571 | 0·084 | $1250 \cdot 10^{-6}$ |
| 36<br>45 | 0·0192<br>0·0133 | 0·0162 | 0·02371 | 0·0430 | $655 \cdot 10^{-6}$ |
| 45<br>80 | 0·0133<br>0·0095 | 0·0114 | 0·02851 | 0·0184 | $108·5 \cdot 10^{-6}$ |
| 80<br>125 | 0·0095<br>0·0083 | 0·0089 | 0·03101 | 0·0056 | $26·6 \cdot 10^{-6}$ |
| 125<br>205 | 0·0083<br>0·0080 | 0·00815 | 0·03176 | 0·0018 | $3·8 \cdot 10^{-6}$ |

Die Tabellen 7 bis 10 und die entsprechenden $v$—$\Delta$-Kurven sind in den Fig. 6 und 7 graphisch dargestellt. Im Vergleich zu den ersten Kurven tritt hier eine neue Erscheinung auf. Obschon durch die Analyse kein merkbarer Unterschied nachgewiesen werden konnte, fallen die Geschwindigkeitskurven von Präparat II mit denjenigen von Präparat I nicht ganz zusammen. Anfänglich ist die Geschwindigkeit klein und erst nach einiger Zeit geht sie in die Grössenordnung des Präparats I über. Diese initiale Verzögerung kann nicht auf eine Erwärmungsperiode zurückgeführt werden und muss als eine Autokatalyse aufgefasst werden. Im übrigen verhalten sich die Geschwindigkeiten ähnlich wie die früheren. Die $v$—$\Delta$-Kurven werden durch diese Autokatalyse in der Nähe des Gleichgewichts gar nicht beeinflusst.

Nur in grosser Entfernung davon werden die Geschwindigkeiten wieder kleiner, d. h. die Kurve fällt gegen die $\Delta$-Achse zurück. Diese Strecke

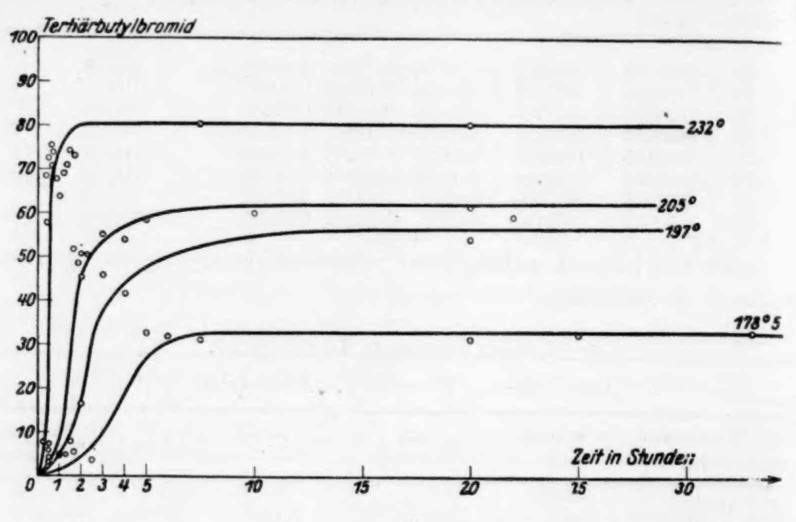



Fig. 6.

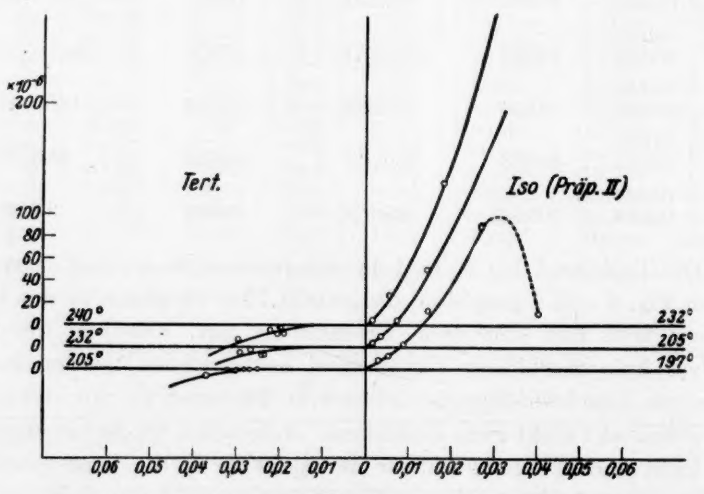



Fig. 7.

wurde in die Fig. 7 nicht hineingezeichnet, weil sie zum Teil darin keinen Platz finden könnte. Die $v$—$\Delta$-Darstellung ist für solche Verhältnisse unübersichtlich.

Die $v$—$\Delta$-Kurven wurden (vgl. Kapitel IV, Berechnung) mit Hilfe der graphisch ausgeglichenen $C$—$t$-Kurven konstruiert; die in obiger Tabelle angegebenen Zeiten und Konzentrationen sind an diesen $C$—$t$-Kurven abgemessen worden und weiter auf $v$- und $\Delta$-Werte verrechnet.

Zum Vergleich sind in Fig. 7 die drei Umsatzkurven des Tertiärbromids nach Tabelle 1 bis 3 eingezeichnet worden. Der Knick ist hier ebenfalls scharf und deutlich.

Tabelle 11. Umsatzprozente—Zeit.

Iso → Tert (Präparat II). $T = 178 \cdot 5°$ (Dichlorbenzoldampf).

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum in cm³ | Titer = Millimol Tert | Konzentr. am Anfang | Konzentr. am Ende | Umsatz $= 1 - p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 | 0·3999 | 2·9192 | 79·8 | 0·19 | 0·03658 | 0·0342 | 0·065 |
| 2 | 10 | 0·4320 | 3·1536 | 79·5 | 0·534 | 0·03967 | 0·03295 | 0·169 |
| 3 | 16 | 0·4307 | 3·144 | 77·0 | 0·767 | 0·04083 | 0·03087 | 0·244 |
| 4 | 25 | 0·6450 | 4·708 | 80·2 | 1·184 | 0·0587 | 0·04394 | 0·252 |
| 5 | 60 | 0·5496 | 4·012 | 80·0 | 2·078 | 0·05015 | 0·02418 | 0·518 |
| 6 | 120 | 0·5654 | 4·127 | 76·4 | 2·073 | 0·05402 | 0·02688 | 0·502 |

Mittelwert = 0·5101. Daraus $p = 0 \cdot 4899$ und $K = 1 \cdot 04$.

Berechnung von $k$ nach Tabelle 11.

Iso → Tert. $T = 178 \cdot 5°$. $p = 0 \cdot 4899$.

| Nr. | Zeit in Min. | $A$ Anfangskonz. | $x = A - x_1$ | $\xi = A \cdot p$ | $A - \xi$ | $A - x - \xi$ | $0 \cdot 43\, k = \frac{1}{t} \lg \frac{A - \xi}{A - x - \xi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 | 0·03658 | 0·00238 | 0·01792 | 0·01866 | 0·01628 | 0·0118 |
| 2 | 10 | 0·03967 | 0·00672 | 0·01943 | 0·02024 | 0·01352 | 0·0175 |
| 3 | 16 | 0·04083 | 0·00996 | 0·0200 | 0·02083 | 0·01087 | 0·0176 |
| 4 | 25 | 0·05870 | 0·01476 | 0·02876 | 0·02994 | 0·01518 | 0·0118 |

$v$—$\Delta$-Kurve nach Tabelle 11.

Iso → Tert. $T = 178 \cdot 5°$. $K = 1 \cdot 04$.

| Zeit in Min. | Konzentr. Iso | $C_i = \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $C_t = A - \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $\Delta = K \cdot C_i - C_t$ | $v = \frac{dC}{dt} = \frac{x_1 - x_2}{t_2 - t_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·058700 | | | | |
| 5 | 0·05488 | 0·05679 | 0·00191 | 0·057 | $760 \cdot 10^{-5}$ |
| 5 | 0·05488 | | | | |
| 10 | 0·04876 | 0·05182 | 0·00688 | 0·0471 | $1220 \cdot 10^{-6}$ |
| 10 | 0·04876 | | | | |
| 16 | 0·04438 | 0·04657 | 0·01213 | 0·0364 | $730 \cdot 10^{-6}$ |
| 16 | 0·04438 | | | | |
| 25 | 0·04394 | 0·04416 | 0·01454 | 0·0314 | $50 \cdot 10^{-6}$ |
| 25 | 0·04394 | | | | |
| 120 | 0·02921 | 0·03658 | 0·02212 | 0·01596 | $150 \cdot 10^{-6}$ |

Tabelle 12. Umsatzprozente—Zeit.
Iso → Tert (Präparat III). $T = 205°$ (Tetralindampf).

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum in $cm^3$ | Titer = Millimol Tert | Konzentr. am Anfang | Konzentr. am Ende | Umsatz $= 1 - p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 10 | 0·4336 | 3·165 | 75·1 | 1·189 | 0·04214 | 0·02631 | 0·376 |
| 2 | 16 | 0·4212 | 3·075 | 78·4 | 1·911 | 0·03922 | 0·01484 | 0·622 |
| 3 | 24 | 0·5094 | 3·7185 | 75·7 | 2·382 | 0·04912 | 0·01766 | 0·641 |
| 4 | 30 | 0·4310 | 3·146 | 77·6 | 2·100 | 0.04054 | 0·01348 | 0·667 |
| 5 | 61 | 0·3915 | 2·858 | 79·6 | 1·984 | 0·03591 | 0·01098 | 0·694 |
| 6 | 120 | 0·3601 | 2·6286 | 81·0 | 1·862 | 0·03244 | 0·00946 | 0·708 |

Das Gleichgewicht wird dargestellt durch die zwei letzten Werte. Mittelwert = 0·7011. Daraus $p = 0·299$, $K = 2·345$.

Berechnung von $k$ nach Tabelle 12. Iso → Tert. $T = 205°$. $p = 0·298$.

| Nr. | Zeit in Min. | $A$ Anfangskonz. | $x = A - x_1$ | $\xi = A \cdot p$ | $A - \xi$ | $A - x - \xi$ | $0·43\, k = \frac{1}{t} \lg \frac{A - \xi}{A - x - \xi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 10 | 0·04214 | 0·01583 | 0·0126 | 0·0295 | 0·01367 | 0·0334 |
| 2 | 16 | 0·03922 | 0·02438 | 0·0117 | 0·02746 | 0·00308 | 0·0594 |
| 3 | 24 | 0·04912 | 0·03146 | 0·0147 | 0·03438 | 0·00292 | 0·0446 |
| 4 | 30 | 0·04054 | 0·0271 | 0·0122 | 0·02838 | 0·00132 | 0·0444 |

$v$—$\Delta$-Kurve nach Tabelle 12. Iso → Tert. $T = 205°$. $K = 2·345$.

| Zeit in Min. | Konzentr. Iso | $C_i = \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $C_t = A - \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $\Delta = K \cdot C_i - C_t$ | $v = \frac{dC}{dt} = \frac{x_1 - x_2}{t_2 - t_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·04912 | | | | |
| 10 | 0·03067 | 0·03989 | 0·00923 | 0·0843 | $1845 \cdot 10^{-6}$ |
| 10 | 0·03067 | | | | |
| 16 | 0·01859 | 0·02463 | 0·02449 | 0·0333 | $2013 \cdot 10^{-6}$ |
| 16 | 0·01859 | | | | |
| 24 | 0·01766 | 0·01812 | 0·03100 | 0·0115 | $1160 \cdot 10^{-6}$ |
| 24 | 0·01766 | 0·01699 | 0·03213 | 0·00771 | $220 \cdot 10^{-6}$ |

Tabelle 13. Umsatzprozente—Zeit.
Iso → Tert (Präparat III). $T = 232°$ (Äthylsalicylat).

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum in $cm^3$ | Titer = Millimol Tert | Konzentr. am Anfang | Konzentr. am Ende | Umsatz $= 1 - p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6 | 0·3858 | 2·8163 | 77·9 | 1·551 | 0·03611 | 0·01622 | 0·551 |
| 2 | 11 | 0·3877 | 2·8301 | 78·5 | 2·136 | 0·03605 | 0·00884 | 0·755 |
| 3 | 16 | 0·3469 | 2·5323 | 76·0 | 2·012 | 0·03332 | 0·00685 | 0·795 |
| 4 | 25 | 0·3328 | 2·4293 | 78·5 | 1·951 | 0·03094 | 0·00609 | 0·803 |
| 5 | 75 | 0·3010 | 2·197 | 81·0 | 1·801 | 0·02712 | 0·00489 | 0·720 |
| 6 | 210 | 0·3261 | 2·381 | 77·5 | 1·934 | 0·03072 | 0·00577 | 0·8125 |

Mittel aus den zwei letzten Werten 0·816. Daraus $p = 0·184$, $K = 4·41$.

### Berechnung von $k$ nach Tabelle 13.

Iso → Tert. $T = 232°$. $p = 0{\cdot}184$.

| Nr. | Zeit in Min. | $A$ Anfangs-konz. | $x = A - x_1$ | $\xi = A \cdot p$ | $A - \xi$ | $A - x - \xi$ | $0{\cdot}43\,k = \frac{1}{t}\lg\frac{A-\xi}{A-x-\xi}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6 | 0·03611 | 0·01989 | 0·00664 | 0·02947 | 0·00958 | 0·0813 |
| 2 | 11 | 0·03605 | 0·02721 | 0·00663 | 0·02942 | 0·00221 | 0·1022 |
| 3 | 16 | 0·03332 | 0·02647 | 0·00613 | 0·02719 | 0·00072 | 0·0985 |
| 4 | 25 | 0·03094 | 0·02485 | 0·00569 | 0·02525 | 0·00040 | 0·072 |

### $v$—$\Delta$-Kurve nach Tabelle 13.

Iso → Tert. $T = 232°$. $K = 4{\cdot}41$.

| Zeit in Min | Konzentr. Iso | $C_i = \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $C_t = A - \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $\Delta = K \cdot C_i - C_t$ | $v = \frac{dC}{dt} = \frac{x_1 - x_2}{t_1 - t_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·03611 | | | | |
| 6 | 0·01622 | 0·02617 | 0·00994 | 0·1054 | $331 \cdot 10^{-5}$ |
| 6 | 0·01622 | | | | |
| 11 | 0·00886 | 0·01254 | 0·02357 | 0·0317 | $1470 \cdot 10^{-6}$ |
| 11 | 0·00886 | | | | |
| 16 | 0·00742 | 0·00814 | 0·02797 | 0·00792 | $290 \cdot 10^{-6}$ |
| 16 | 0·00742 | | | | |
| 25 | 0·00711 | 0·00726 | 0·02885 | 0·00316 | $34 \cdot 10^{-6}$ |

Die Fig. 8 und 9 geben die graphische Darstellung der Tabellen 11 bis 13 an (Fig. 9 ausserdem noch zwei Kurven aus den nachfolgenden Kontrollversuchen). Das Präparat III ist reaktionsfähiger als die beiden ersten Produkte, was als einzige Folge hat, dass dadurch der Knick der $v$—$\Delta$-Kurve noch verschärft wird.

In bezug auf die Konstanz der $k$-Werte sind hier bedeutend bessere Werte wie früher erhalten worden; dies rührt daher, dass der anfängliche Anstieg der Kurve besser beobachtet worden ist; die Zeitintervalle zwischen je zwei Proben sind kleiner. Mit diesem letzten Präparat wurden keine autokatalytischen Wirkungen festgestellt.

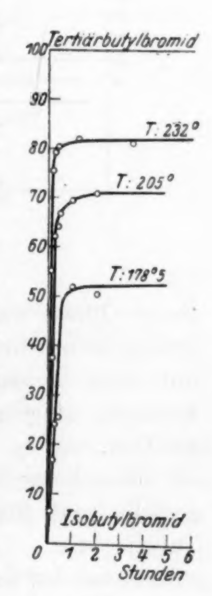



Fig. 8.

**Reaktionsgeschwindigkeit von Mischungen aus Iso- und Tertiärbromid.** Wenn die bei der Umwandlung Iso → Tert gefundene Umsatzgrenze ein richtiges Gleichgewicht sein soll, so muss ein Anteil Tert, der dem Iso zugesetzt wird,

bei der Umwandlung seine dynamische Gegenwirkung zur Geltung bringen derart, dass dieselbe Umsatzgrenze erreicht wird, wie bei der Umwandlung des reinen Iso. Auch die Geschwindigkeit sollte für gleiches $\Delta$ in beiden Fällen gleich gross sein.

Bei der Vornahme der Prüfung dieser Forderungen bedachte ich, dass das Tert, welches dem Iso beizumischen war, von dem letzteren selbst abstammen sollte. Es wurde also Isobromid (Präparat III) in Bombenröhren eingeschmolzen und im Schiessofen während 2 bis 3 Stunden bei 190° bis 210° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen

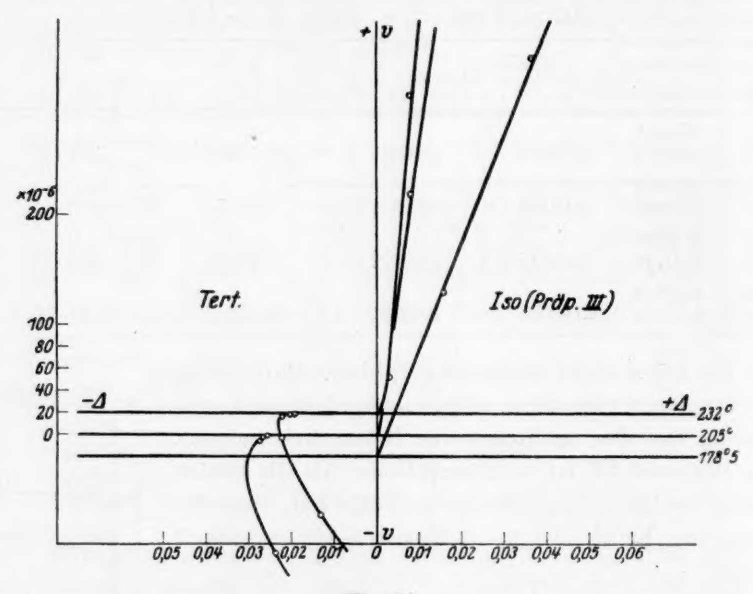



Fig. 7.

(beim Öffnen waren keine Zeichen einer Zersetzung zu merken, kein Druck, kein *HBr*) wurde der Inhalt destilliert. Es wurde bei 29 cm *Hg* mit einer Widmerschen Schlangenkolonne destilliert und die erste Fraktion aufgefangen. Die Analyse ergab einen Gehalt von 83·4 an Tert.

Aus dieser Fraktion wurden mit Präparat III Mischungen hergestellt und folgende Resultate der Isomerisation erhalten (siehe Tabelle 14).

Wenn der Gehalt an Tert am Anfang kleiner ist als 30% bis 40%, so wird in der Tat das gleiche Gleichgewicht wie bei den ersten Ver-

Tabelle 14. Gemische.

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum $cm^3$ | Prozent Tert Anfang | Prozent Tert Ende | Konzentr. Iso Anfang | Konzentr. Iso Ende |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur = 205° | | | | | | | | |
| 1 | 60 | 0·6423 | 4·689 | 79·5 | 21·4 | 65·4 | 0·04635 | 0·0204 |
| 2 | 60 | 0·6623 | 4·8345 | 77·6 | 22·3 | 69·5 | 0·04839 | 0·0190 |
| 3 | 120 | 0·6176 | 4·5085 | 80·7 | 25·5 | 70·5 | 0·0416 | 0·01648 |
| 4 | 120 | 0·6427 | 4·6915 | 79·9 | 28·6 | 69·2 | 0·04191 | 0·0181 |
| 5 | 210 | 0·6462 | 4·717 | 80·3 | 33·8 | 71·1 | 0·01695 | 0·0389 |
| 6 | 210 | 0·4681 | 3·417 | 79·5 | 59·3 | 81·7 | 0·0175 | 0·00784 |
| Temperatur = 232° | | | | | | | | |
| 1 | 30 | 0·4669 | 3·408 | 77·2 | 13·4 | 77·7 | 0·03823 | 0·00982 |
| 2 | 60 | 0·3142 | 2·294 | 79·0 | 24·3 | 79·3 | 0·02199 | 0·00603 |
| 3 | 120 | 0·3107 | 2·268 | 78·8 | 41·8 | 85·3 | 0·01676 | 0·00424 |
| 4 | 180 | 0·3801 | 2·775 | 79·7 | 55·6 | 83·1 | 0·01544 | 0·00588 |
| 5 | 30 | 0·3967 | 2·896 | 78·2 | 67·6 | 90·0 | 0·01199 | 0·00371 |

Fig. 10.

suchen erhalten. Ist der Gehalt an Tert anfänglich grösser, so steigt er durch die Reaktion bis gegen 90%; die Umwandlung schiesst also über das früher bestimmte Gleichgewicht hinaus. (Fig. 10. Die Nummern der Kurven beziehen sich auf Tabelle 14.)

Versuche, bei denen gerade das Gemisch von 83·4% zum Ausgang genommen wurde, ergaben ein ähnliches Hinausschiessen. Nämlich

der Gehalt an Tert steigt rasch und fällt dann langsam wieder herunter (bei 232°). Bei 205° ist die Erscheinung die gleiche, bloss ist die Kurve flacher (vgl. Fig. 11 und Tabelle 15).

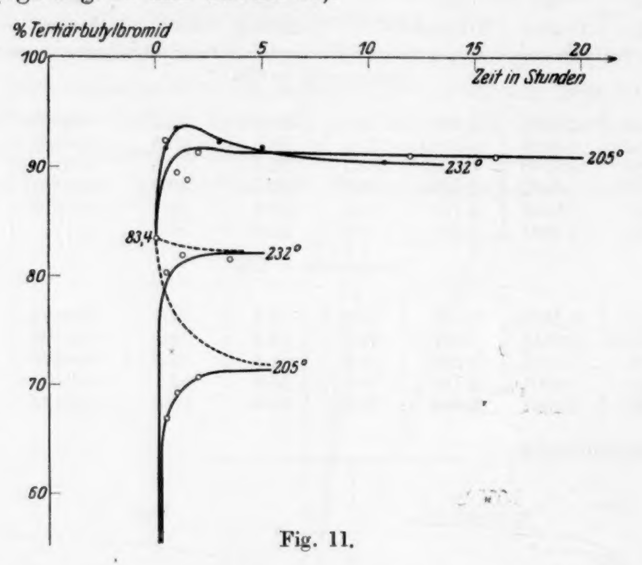



Fig. 11.

Tabelle 15. Gemisch 83·4% Tert, 16·6% Iso.

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Volum $cm^3$ | Konzentr. Tert Anfang | Konzentr. Tert Ende | Millimol Ende = Tert | Prozent Tert Ende |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Temperatur = 205° | | | | |
| 1 | 30 | 0·2762 | 2·016 | 81·0 | 0·02078 | 0·02299 | 1·862 | 92·4 |
| 2 | 60 | 0·3086 | 2·253 | 77·3 | 0·02434 | 0·02605 | 2·014 | 89·4 |
| 3 | 90 | 0·2458 | 1·794 | 80·2 | 0·01868 | 0·01985 | 1·592 | 88·7 |
| 4 | 120 | 0·3700 | 2·701 | 75·4 | 0·02991 | 0·03272 | 2·467 | 91·3 |
| 5 | 720 | 0·3747 | 2·735 | 78·3 | 0·02917 | 0·03179 | 2·489 | 91·0 |
| 6 | 960 | 0·3981 | 2·906 | 79·2 | 0·03064 | 0·03337 | 2·643 | 90·9 |
| | | | | Temperatur = 232° | | | | |
| 7 | 30 | 0·3254 | 2·3784 | 77·3 | 0·02569 | 0·02817 | 2·178 | 91·7 |
| 8 | 60 | 0·3365 | 2·4564 | 79·5 | 0·0258 | 0·02827 | 2·295 | 93·4 |
| 9 | 180 | 0·3639 | 2·6564 | 77·3 | 0·02869 | 0·03169 | 2·45 | 92·2 |
| 10 | 300 | 0·2632 | 1·921 | 78·6 | 0·02041 | 0·02242 | 1·762 | 91·7 |
| 11 | 645 | 0·3156 | 2·304 | 79·5 | 0·0242 | 0·02621 | 2·084 | 90·4 |

Nach diesen Tabellen war es auch möglich, $v$—$\Delta$-Kurven zu konstruieren. Diese sind in der Fig. 9 dargestellt. Die folgenden Tabellen geben die zugehörigen Werte an.

### $v$—$\Delta$-Kurven nach Tabelle 15.

Gemisch 83·4 Tert, 16·6 Iso. $T = 205°$. $K = 1·95$ (Tabelle 4).

| Zeit in Min. | Konzentr. Tert | $C_t = \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $C_j = A - \frac{x_1 + x_2}{2}$ | $\Delta = C_t - K \cdot C_i$ | $v = \frac{dC}{dt} = \frac{x_1 - x_2}{t_1 - t_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | **Temperatur = 205° $K$ = 1·95 (Tabelle 4)** | | | | |
| | totale: | | | | |
| | 0·03669 | | | | |
| 0 | 0·03064 | | | | |
| 30 | 0·03389 | 0·03226 | 0·00443 | 0·0234 | $108·0 \cdot 10^{-6}$ |
| 30 | 0·03389 | | | | |
| 120 | 0·03351 | 0·03370 | 0·00299 | 0·0277 | $4·2 \cdot 10^{-6}$ |
| 120 | 0·03351 | | | | |
| 720 | 0·03339 | 0·03345 | 0·00324 | 0·0270 | $0·2 \cdot 10^{-6}$ |
| 720 | 0·03339 | | | | |
| 960 | 0·03337 | 0·0[illegible] | 0·00331 | 0·0267 | $0·1 \cdot 10^{-6}$ |
| | **Temperatur = 232° $K$ = 3·93 (Tabelle 5)** | | | | |
| | totale: | | | | |
| | 0·03436 | | | | |
| 0 | 0·02869 | | | | |
| 30 | 0·03147 | 0·03008 | 0·00434 | 0·013 | $93·0 \cdot 10^{-6}$ |
| 30 | 0·03147 | | | | |
| 60 | 0·03211 | 0·03179 | 0·00257 | 0·0217 | $21·0 \cdot 10^{-6}$ |
| 60 | 0·03211 | | | | |
| 180 | 0·03169 | 0·03190 | 0·00246 | 0·0222 | $3·5 \cdot 10^{-6}$ |
| 180 | 0·03169 | | | | |
| 300 | 0·03151 | 0·03160 | 0·00276 | 0·0207 | $1·5 \cdot 10^{-6}$ |
| 300 | 0·03151 | | | | |
| 100 | 0·03108 | 0·03129 | 0·03307 | 0·0192 | $1·4 \cdot 10^{-6}$ |

Das 83·4%ige Gemisch liegt so nahe beim Gleichgewicht, dass es hätte ganz oder fast ganz ungeändert bleiben sollen. Ich erkläre mir die Pendelung als eine Entmischung, die mit dem Vorgang der Verdampfung des flüssigen Gemisches im Reaktionskolben zusammenhängt. Nach dem Zerschlagen der Substanzkügelchen befindet sich am Boden des noch kalten luftleeren und zugeschmolzenen Reaktionsgefässes ein Tropfen des flüssigen Isomerengemisches. Der darüber befindliche Dampf ist viel reicher an Tert als der Tropfen selbst. Bei der nachfolgenden raschen Erwärmung drängen die folgenden Dampfschichten, die mehr und mehr an Iso sich anreichern, die ersten vor sich her. Wir bekommen übereinander lagernde Dampfschichten, deren Zusammensetzung den Fraktionen der fraktionierten Destillation entsprechen. Diese können sich nachträglich bloss durch Diffusion

ausgleichen, wozu eine gewisse Zeit nötig ist. Inzwischen ist aber die rasche Isomerisation von der Isoseite schon vor sich gegangen, während in den ganz tertreichen Schichten die langsame von der Tertseite noch kaum begonnen hat. So kommt man zu einem, nunmehr aber als bloss scheinbar erkannten, Hinausschiessen über den Gleichgewichtspunkt. Die Rückkehr (von der Tertseite) geht in Übereinstimmung mit der Umwandlungskurve des Tert, wie sie uns von früher schon bekannt ist, sehr langsam und bleibt in einem gewissen Intervall sogar ganz stecken.

Damit ist nun zugleich gezeigt, dass die langsame Umwandlung Tert—Iso auch dann langsam bleibt, wenn dem Tert fremdes, mit der Eigenschaft der schnellen Reaktion begabtes, Iso zugesetzt ist. Dieser Punkt ist von grosser Wichtigkeit. Denn man könnte einwenden: Die

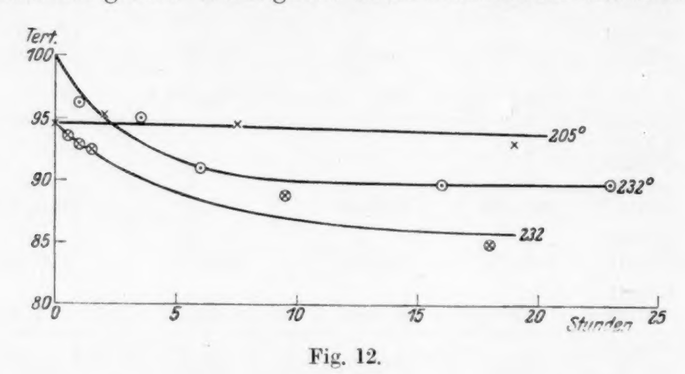



Fig. 12.

Reaktionskurve des reinen Tert und des reinen Iso stimmen deswegen nicht miteinander überein, weil die Systembedingungen in beiden Fällen verschieden sind. Es könnte z. B. im Isopräparat ein Katalyt (Gift) vorhanden sein oder sich bilden, der dem Tertpräparat fehlt oder sich dort nicht bilden kann; dann würden die bezüglichen Reaktionskonstanten gar nicht zu demselben System gehören und brauchten dann auch nicht zusammenzufallen.

Aber diese Ausflucht können wir in unserem Falle verschliessen, gerade auf Grund des eigentümlichen Verhaltens der Gemische, das Fig. 10 zur Darstellung bringt.

Zur weiteren Bestätigung habe ich noch einige Versuche mit reinem Tertiärbutylbromid, dem 5·3% vom reaktionsfähigsten Isobromid (Präparat III) zugesetzt war, ausgeführt. Die Versuche werden in den Tabellen 16 und 17 und auf Fig. 12 wiedergegeben. Es kommt heraus, dass das 94·7%ige Gemisch sich dem Gleichgewicht bei 205°

nur äusserst langsam nähert, bei 232° mit etwas grösserer Geschwindigkeit, die übereinstimmt mit der Geschwindigkeit der Isomerisation des reinen Tertiärbromids bei derselben Temperatur (vgl. Tabelle 2, Fig. 4). Das gebrauchte Tertiärbromid war das gleiche wie früher; das Präparat, das lange in einer braunen Flasche gestanden hatte, wurde unter 27 cm *Hg* frisch destilliert und bloss die erste Fraktion gebraucht (44·5° bis 44·8°). Die Umsatzgeschwindigkeit dieses Tertiärbromids wurde nochmals gemessen; Tabelle 16 enthält die gewonnenen Werte; sie stimmen überein mit denjenigen der Tabelle 2, Fig. 4. Auffällig ist, dass die Umsatzgrenze des 5·3%igen Gemisches bei 232° anscheinend etwas tiefer liegt als die des reinen Tertiärbromids. Das Gemisch scheint, wenn der letzte Kurvenpunkt nicht zufällig durch einen kleinen Fehler entstellt ist, ein wenig in das sonst beobachtete Gebiet der Reaktionslosigkeit einzudringen.

Aus diesen letzten Versuchen geht klar hervor, dass das besondere Verhalten der beiden Bromide nicht auf eine Fremdwirkung zurückzuführen ist, sondern dass es wirklich diesen Stoffen eigentümlich ist. Diese Kontrollversuche bedeuten weiter, dass, wenn auch katalytische Einflüsse ins Spiel kommen sollten, dieselben doch nicht imstande wären, die Dissymmetrie der Reaktionsgeschwindigkeit zum Verschwinden zu bringen.

Tabelle 16. Umsatzprozente—Zeit.
Tert $\rightleftarrows$ Iso. $T = 232°$.

| Nr | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Vol cm³ | Millimol Tert | Umsatz in Prozent |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 | 0·3658 | 2·671 | 76·0 | 2·571 | 3·8 |
| 2 | 210 | 0·3043 | 2·2265 | 80·2 | 2·113 | 5·1 |
| 3 | 360 | 0·2687 | 1·961 | 80·5 | 1·785 | 9·0 |
| 4 | 960 | 0·3174 | 2·317 | 81·0 | 2·079 | 10·3 |
| 5 | 1380 | 0·2999 | 2·189 | 78·1 | 1·966 | 10·2 |

Tabelle 17. Isomerisation eines Gemisches 94·7% Tert, 5·3% Iso.

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Millimol Tert | Prozent Tert am Ende |
|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur = 205° | | | | | |
| 0 | 0 | — | — | — | 94·7 |
| 1 | 60 | 0·2931 | 2·1396 | 1·986 | 92·8 |
| 2 | 120 | 0·3701 | 2·7016 | 2·576 | 95·3 |
| 3 | 450 | 0·3022 | 2·206 | 2·088 | 94·6 |
| 4 | 1200 | 0·4091 | 2·986 | 2·780 | 93·1 |

| Nr. | Zeit in Min. | Einsatz in Gramm | Einsatz in Millimol | Millimol Tert | Prozent Tert am Ende |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Temperatur = 232° | | |
| 0 | 0 | — | — | — | 94·7 |
| 1 | 30 | 0·3497 | 2·553 | 2·390 | 93·6 |
| 2 | 60 | 0·4240 | 3·095 | 2·876 | 92·9 |
| 3 | 180 | 0·3926 | 2·866 | 2·644 | 92·3 |
| 4 | 570 | 0·4129 | 3·014 | 2·678 | 88·8 |
| 5 | 1080 | 0·4479 | 3·269 | 2·763 | 84·5 |

## VI. Ergebnisse.

In bezug auf die Lage des Isomerisationsgleichgewichts ist zunächst zu sagen, dass meine Messungen die Angaben von MICHAEL und BRUNEL ungefähr bestätigen; sie verschärfen jene Angaben da-

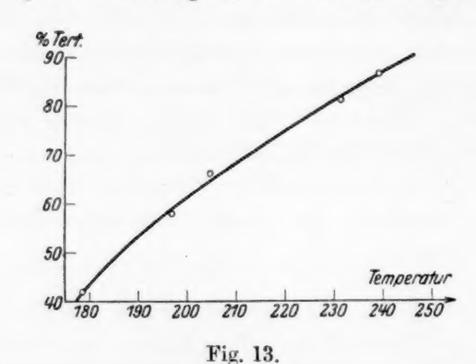



Fig. 13.

durch, dass ein regelmässiger Gang des Gleichgewichts mit der Temperatur gefunden wird, der ja notwendig vorhanden sein muss, wenn es sich um ein thermodynamisches Gleichgewicht handelt.

Fig. 13 stellt die gefundenen Umsatzverhältnisse zwischen den Temperaturen 178·5° bis 240° dar. Die Mittelwerte der Gleichgewichtsmengenverhältnisse, in Prozenten ausgedrückt, sind gegen die Temperatur aufgetragen. Dieses Verhältnis ist nicht die wahre Gleichgewichtskonstante: $K = \frac{\zeta_{\text{tert}}}{\zeta_{\text{iso}}}$.

Vielmehr müssten die in den Tabellen figurierenden Werte für $\zeta_{\text{tert}}$ noch mit einem Faktor multipliziert werden, der dem Dissoziationsgrad des Tertiärbromids in Butylen und Bromwasserstoff unter den im Versuch herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen Rechnung trägt. Wie schon in Abschnitt IV erwähnt, scheinen mir

die diesbezüglichen Angaben, die wir der Arbeit BRUNELS entnehmen könnten, für den gegenwärtigen Zweck nicht ausreichend, so dass ich von der Umrechnung abgesehen habe[1]).

In zweiter Linie wird gefunden, dass von der Tertseite her nicht genau derselbe Endzustand erreicht wird, d. h. es gibt ein gewisses Gebiet der Reaktionslosigkeit, das mit steigender Temperatur schmäler wird. Dieser Umstand lässt die wahre Lage des Gleichgewichts innerhalb dieses Gebiets (es reicht bei 205° von 66% bis 90%) prinzipiell unentschieden. Da aber von der Isoseite her die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur viel grösser, sondern auch insofern normal ist, als ein konstanter Geschwindigkeitskoeffizient — abgesehen von der Autokatalyse beim Präparat II — erhalten wird, so scheint es vernünftig, die wahre Gleichgewichtslage zu identifizieren mit dem Punkte des Reaktionsstillstands von der Isoseite. Auf dieser Basis sind die $v$—$\Delta$-Kurven berechnet und gezeichnet.

Angenommen, dass dieses Verfahren zu Recht besteht, folgt aus meinen Messungen, dass das Isomerisationsgleichgewicht tatsächlich ein einseitiges ist. Für kleine Werte von $\Delta$ ist die Geschwindigkeit von der linken Seite her praktisch Null, während sie von der rechten Seite her leicht messbare endliche Werte besitzt. Unter allen Umständen aber versagt das GULDBERGsche Postulat: $K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}}$ vollständig. Denn auch die grösste gemessene Geschwindigkeit $v_{\overrightarrow{\text{tert}}}$ ist noch immer viel zu klein. Dieser Schluss, zu dem schon MICHAEL gelangt war, findet sich also vollständig bestätigt durch die hier vorgenommene erschöpfende reaktionskinetische Untersuchung.

Das Ergebnis muss als um so bedeutungsvoller eingeschätzt werden, da wir es mit einer homogenen Gasreaktion zu tun haben. Die Überzeugung, dass diese Einseitigkeit eine reelle Erscheinung ist, mag es stärken, wenn ich darauf hinweise, dass sie gar nicht vereinzelt dasteht. Abgesehen von den mancherlei anderen einschlägigen Fällen, die in E. BAURS Laboratorium Bearbeitung fanden, ist das einseitige Gleichgewicht auch schon bei früheren Untersuchungen beobachtet worden, z. B. in einer Arbeit von F. W. KÜSTER[2]) über die Isomerisation des Hexachlor-$\alpha$-keto-$\beta$-$R$-penten. Die Einseitigkeit ist aber da-

---

[1]) Aus demselben Grunde kann man auch aus dem Gange von $K$ keine richtige Wärmetönung berechnen. [2]) F. W. KÜSTER, Z. physikal. Chem. 18, 161 bis 179. 1895.

mals auf einen nicht näher kontrollierbaren katalytischen Einfluss geschoben worden.

Deswegen muss besonderer Wert auf die diese Möglichkeit kontrollierenden Versuche mit den gemischten Bromiden gelegt werden, die am Schluss des Abschnitts V mitgeteilt worden sind.

Die autokatalytische Beschleunigung bei Präparat II — die sich übrigens ähnlich bei F. W. Küster findet —, kann natürlich die Einseitigkeit nicht aufheben; denn es kommt ja nicht auf die Anfangsgeschwindigkeit an, sondern im Gegenteil gerade nur auf das Verhalten in nächster Nähe des Gleichgewichts.

Mit steigender Temperatur nimmt die Einseitigkeit oder Dissymmetrie im kinetischen Verhalten des Systems allmählich ab. Es ist anzunehmen, dass bei genügend hoher Temperatur das normale Verhalten der Guldbergschen Kinetik herauskommen würde. Überlagerung mit unübersehbaren Nebenreaktionen dürfte indessen eine experimentelle Untersuchung in diesem Gebiete untunlich machen.

## VII. Zusammenfassung.

1. Es werden die Geschwindigkeiten bei der Umlagerung von Isobutylbromid in Tertiärbutylbromid und umgekehrt bei mehreren Temperaturen ausführlich gemessen.

2. Der Befund von A. Michael, dass mit Rücksicht auf die Gleichgewichtslage die Geschwindigkeit der Umwandlung des Tertiärbutylbromids viel zu klein ist, wird bestätigt und verschärft.

3. In dem untersuchten Temperaturbereich (von 178·5° bis 240°) gibt es in der Nachbarschaft des Gleichgewichts ein Gebiet, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit unmerklich ist.

4. Alle Anzeichen sprechen dafür, dass das reaktionslose Gebiet nur von der Seite des Tertiärbromids erreicht wird.

Zürich, Physikal.-chem. Laborat. d. Eidgen. Techn. Hochschule.

# Kinetik der salpetrigen Säure.

## IV. Kinetik der Salpetrigsäurebildung aus Salpetersäure und Stickoxyd[1]).

Von

**E. Abel, H. Schmid** und **S. Babad.**

(Eingegangen am 27. 6. 28.)

Im Verfolg der Mitteilung III über die Kinetik der Salpetrigsäurezersetzung wird die Kinetik der gegenläufigen Reaktion, das ist die der Reduktion von Salpetersäure durch Stickoxyd zu salpetriger Säure untersucht.

Geschwindigkeitsgleichung und Reaktionsmechanismus werden ermittelt.

### 1. Einleitung und Versuchsanordnung.

Die vorangegangenen Mitteilungen[1]) haben die Kinetik des Salpetrigsäurezerfalls nach der Reaktion

$$3\,HNO_2 \rightarrow H^{\cdot} + NO_3' + 2\,NO + H_2O$$

klargelegt; die vorliegende Untersuchung hat das Geschwindigkeitsgesetz der inversen Reaktion, der Salpetrigsäurebildung aus Salpetersäure und Stickoxyd

$$H^{\cdot} + NO_3' + 2\,NO + H_2O \rightarrow 3\,HNO_2$$

zum Gegenstand.

In einer vorbereitenden Studie haben E. Abel und D. Harasty[2]) gezeigt, dass der Verlauf des genannten Vorgangs von der Strömungsgeschwindigkeit des Stickoxyds dermassen abhängig ist, dass nicht zu hoffen war, auf diesem Wege die an sich heterogene Reaktion kinetisch homogen zu gestalten. Dies aber war die Voraussetzung für den Einblick in die hier zu behandelnde Kinetik. Es wurde daher die Strömungsmethode verlassen und versucht, die erforderlich schnelle und reichliche Zuführung von Stickoxyd auf dem Wege der Schüttelung zu erzielen. Zu diesem Behufe wurde dieselbe Apparatur verwendet, die uns bereits für die Untersuchung des Salpetrigsäurezerfalls vorzügliche Dienste geleistet hatte, und die in der vorangegangenen Mitteilung[3]) ausführlich beschrieben ist. Auch bezüglich der Arbeitsmethode kann auf das daselbst Gesagte verwiesen werden; der Unterschied war lediglich der, dass die Reaktionsgeschwindigkeit an der Volumabnahme des Stickoxydgases verfolgt wurde; die Reaktions-

---

1) E. Abel und H. Schmid, Kinetik der salpetrigen Säure I. und II. Z. physikal. Chem. **132**, 55. 1928. III. Z. physikal. Chem. **134**, 279. 1928. 2) E. Abel und D. Harasty, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **139**, 1. 1924. 3) III, loc. cit.

auslösung erfolgte durch Brechen einer mit Salpetersäure gefüllten Kugel innerhalb der mit Stickoxydgas vorher gesättigten Lösung; die Versuchstemperatur war durchweg 25° C; die bei Bürettentemperatur und jeweiligem Barometerstande seit Kugelbruch abgelesenen Kubikzentimeter absorbierten Stickoxyds wurden auf Millimole pro Liter gebildeter salpetriger Säure ($x \cdot 10^3$) umgerechnet (Faktor $\varrho$).

Dass in der Tat bei geeigneten Konzentrationen diese Versuchsmethode Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Schüttelgeschwindigkeit, also Bestand praktisch ununterbrochenen Verteilungsgleichgewichts des Stickoxydgases zwischen Gasraum und Lösung gewährleistet, zeigen nachfolgende, beispielsweise herausgegriffene Daten:

Tabelle 1.

| | I | | II | |
|---|---|---|---|---|
| Tourenzahl pro Minute | 265 | 165 | 270 | 170 |
| Flüssigkeitsvolumen in cm³ | 64·1 | | | |
| Zeit in Minuten | Millimole *NO* pro Liter | | | |
| 10 | 3·0 | 2·8 | — | — |
| 20 | 6·5 | 4·6 | — | — |
| 30 | 12·5 | 11·9 | 3·7 | 3·5 |
| 40 | 19·4 | 19·0 | — | — |
| 50 | 27·7 | 27·3 | — | — |
| 60 | 36·0 | 35·8 | 9·8 | 9·8 |
| 90 | — | — | 18·0 | 18·5 |
| 120 | — | — | 26·3 | 26·5 |

Im folgenden sind nur solche Versuche aufgenommen und diskutiert, bei denen diese Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Schüttelgeschwindigkeit verbürgt ist.

### 2. Reaktionsordnung in bezug auf salpetrige Säure.

Dass ein charakteristisches Merkmal der Reaktion zwischen Salpetersäure und Stickoxyd ihre Autokatalyse durch ihr Reaktionsprodukt, die salpetrige Säure, ist, haben schon E. Abel und D. Harasty[1]) gezeigt. Es galt nunmehr, deren Rolle in Richtung der Salpetrigsäurebildung quantitativ blosszulegen. Dies geschah, indem bei (praktischer) Konstanz aller sonstigen Partner vorgelegte salpetrige Säure in ihrer Konzentration variiert und die Geschwindigkeit der Salpetrigsäurebildung auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert wurde. Freilich

[1]) E. Abel und D. Harasty, loc. cit.

konnte sich diese Variation nur in recht engen Grenzen halten, da einerseits bei zu geringer Vorlage der Einfluss von im Salpetersäure—Stickoxydsystem zufällig vorhandener salpetriger Säure auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht ausgeschaltet wäre, wodurch überdies die Reaktion unreproduzierbar würde, andererseits bei zu reichlicher Vorlage die Gegenreaktion (Salpetrigsäurezerfall) alsbald so stark in Erscheinung tritt, dass die Aufdeckung des Geschwindigkeitsgesetzes allzu sehr erschwert würde.

Tabelle 2 enthält die diesbezüglichen Versuche.

Tabelle 2. $(NO_3')_M$[1]) $= 0{\cdot}165$; $(SO_4'') = 0{\cdot}050$.

| Versuch Nr. | $(H^{\cdot})$ | $(HNO_2)$ | $\left(\frac{\Delta(HNO_2)}{\Delta t}\right)_{t=0}$ | $\frac{\left(\frac{\Delta(HNO_2)}{\Delta t}\right)_{t=0}}{(HNO_2)_{t=0}}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·0990 | 0·0100 | 0·00011 | 0·011 |
| 2 | 0·1007 | 0·0150 | 0·00016 | 0·011 |
| 3 | 0·1531 | 0·0088 | 0·00020 | 0·023 |
| 4 | 0·1743 | 0·0150 | 0·00031 | 0·021 |
| 5 | 0·2460 | 0·0098 | 0·00030 | 0·030 |
| 6 | 0·2460 | 0·0242 | 0·00062 | 0·026 |

Die letzte Kolumne lässt deutlich Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und der Salpetrigsäurekonzentration ($(HNO_2) = [HNO_2]$) erkennen. Die Abweichungen sind nicht grösser, als sie durch kleine Unebenheiten, wie sie der Reaktionsbeginn unvermeidlich mit sich führt, bedingt sind.

Machen somit diese Ergebnisse die Proportionalität augenscheinlich, so wird sie des weiteren exakt erwiesen durch alle jene zahlreichen Versuche, innerhalb deren die $HNO_2$-Konzentration in weiten Grenzen (bis 1 : 10) variierte, die aber — wegen Auftretens der Gegenreaktion — erst in der nachfolgenden Mitteilung V Platz finden mögen.

Die salpetrige Säure — ohne deren Gegenwart die Reaktion überhaupt nicht vor sich geht — tritt also, ohne in der Links-Rechts-Bruttoreaktion vorzukommen, in den zeitbestimmenden Vorgang mit der Ordnung eins ein. Somit ist die Reaktion

$$HNO_3 + 2\,NO + H_2O \rightarrow 3\,HNO_2$$

[1]) Rundgeklammerte Symbole bedeuten Grammole pro Liter, und zwar jene analytischen Restgehalte, die nach Abzug des auf die stöchiometrische Salpetrigsäurebildung entfallenden Anteils übrig bleiben (vgl. Mitteilung III, loc. cit.), eckige Klammerung tatsächliche Konzentration der betreffenden Molgattung; $M$ = Mittel. Die am Kopf der Tabelle verzeichneten Angaben sind die bezüglichen Anfangskonzentrationen.

an die Gegenwart von salpetriger Säure geknüpft; diese ist, ohne in dieser Richtung Bruttopartner zu sein, für die Umsetzung zwischen Salpetersäure und Stickoxyd positiver Autokatalysator; bei Ausschaltung zweckgerichteter Vorlage an salpetriger Säure dankt sie ihren — dann nur ungeregelten — Verlauf zufällig anwesenden Spuren dieser Säure.

Bei konstanter Konzentration aller übrigen Reaktionspartner und unter Ausschluss der Gegenreaktion lautet daher die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d(HNO_2)}{dt} = k[HNO_2],$$

wobei in $k$ die Gesamtheit aller ausserhalb der Salpetrigsäureabhängigkeit liegenden, hier aber invarianten Beziehungen zusammengefasst sei.

### 3. Reaktionsordnung in bezug auf $H^{\cdot}$-Ion.

An Hand vorstehender Differentialgleichung, die integriert

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a + x_2}{a + x_1}$$

liefert, wenn $a$ die Anfangskonzentration der (vorgelegten) salpetrigen Säure, $x$ (mit dem betreffenden Index) ihre der Zeit $t$ zugeordnete Zunahme bedeutet, wurde die Reaktionsordnung in bezug auf $H^{\cdot}$-Ion in der Weise ermittelt, dass bei sonst unverändertem Substrat die Abhängigkeit der $k$-Werte von $[H^{\cdot}]$ geprüft wurde. Hierbei ist zur Blosslegung von $k$ auf die Zeit $t = 0$ (Ausschluss der Gegenreaktion) zu extrapolieren, also

$$k = \left(\frac{\Delta \ln (a + x)}{\Delta t}\right)_{t=0}.$$

Der Raumersparnis halber seien von den bezüglichen Versuchen bloss einer (Tabelle 3) ausführlicher, die übrigen tabellarisch (Tabelle 4) wiedergegeben.

Tabelle 3 (Versuch Nr. 13).

$(H^{\cdot}) = 0{\cdot}1972$; $(NO_3') = 0{\cdot}2060$; $a = (HNO_2) = 0{\cdot}0088$. $\varrho = 0{\cdot}942$.

| $t$ Minuten | $NO$ cm³ | $NO$ $(NO)\cdot 10^3$ | $(HNO_2)\cdot 10^3 = (a+x)\cdot 10^3$ | $\frac{\Delta \lg (a+x)}{\Delta t}\cdot 10^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 4·8 | 3·0 | 13·3 | 1·70 |
| 20 | 10·3 | 6·5 | 18·5 | 1·40 |
| 30 | 20·0 | 12·5 | 27·5 | (1·70) |
| 40 | 30·9 | 19·4 | 37·9 | 1·30 |
| 50 | 44·2 | 27·7 | 50·4 | 1·20 |

$$k = \left(\frac{\Delta \ln (a+x)}{\Delta t}\right)_{t=0} = 2{\cdot}3 \cdot 1{\cdot}7 \cdot 10^{-2} = 0{\cdot}039.$$

Tabelle 4. $(NO_3')_M = 0{\cdot}207$; $(HNO_2) = 0{\cdot}0088$.

| Versuch Nr. | $(H^\cdot)$ | $k \cdot 10^3$ | $k_M \cdot 10^3$ | $\frac{k_M}{(H^\cdot)}$ |
|---|---|---|---|---|
| 7, 8, 9 | 0·0509 | 8·5, 8·5, 9 | 8·7 | 0·171 |
| 10, 11, 12 | 0·0930 | 16, 15, 17 | 16 | 0·172 |
| 13, 14, 15 | 0·1972 | 39, 34, 35 | 36 | 0·183 |

Die letzte Kolumne dieser Tabelle zeigt deutlich Proportionalität zwischen $(H^\cdot)$ und $k$; da die $H^\cdot$-Ionen zugesetzter Salpetersäure entstammen, ist $(H^\cdot) = [H^\cdot]$; somit ist die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Salpetersäure und Stickoxyd der $H^\cdot$-Ionenkonzentration streng proportional.

Tabelle 5 bringt — bei gegenüber Tabelle 4 geändertem $NO_3'$-Gehalt — eine Anzahl gleichartig berechneter Versuche, die in Gegenwart von $SO_4''$-Ionen angestellt sind. Unter Berücksichtigung der Dissoziationsverhältnisse der Schwefelsäure ergibt sich auch unter diesen Verhältnissen ausgeprägte Proportionalität zwischen $k$ und $[H^\cdot]$[1]).

Tabelle 5. $(SO_4'') = 0{\cdot}050$; $(NO_3')_M = 0{\cdot}165$[2]).

| Versuch Nr. | $(H^\cdot)_M$ | $[H^\cdot]$ | $(HNO_2) \cdot 10^3$ | $k \cdot 10^3$ | $k_M \cdot 10^3$ | $\frac{k_M}{[H^\cdot]}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 | 0·0500 | 0·027 | 10·0 | 4·9 | — | (0·182)[3]) |
| 1, 2 | 0·0999 | 0·066 | 10·0, 15·0 | 8·5, 8·7 | 8·6 | 0·130 |
| 3 | 0·1531 | 0·116 | 8·8 | 19·0 | — | 0·163 |
| 4 | 0·1743 | 0·133 | 15·0 | 19·3 | — | 0·145 |
| 17 | 0·2363 | 0·192 | 24·2 | 25·0 | — | 0·130 |
| 5, 6, 18 | 0·2460 | 0·203 | 9·8, 2·4, 9·8 | 27·4, 29·0, 27·8 | 28·1 | 0·138 |
| | | | | | | Mittel 0·140 |

### 4. Reaktionsordnung in bezug auf $NO_3'$-Ion.

Die Ermittlung dieser Ordnung erfolgte nach dem gleichen Verfahren wie unter 3.

Tabelle 6 macht in der letzten Kolumne trotz eines gewissen geringfügigen Absinkens der dort verzeichneten Werte Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration an $NO_3'$-Ionen ($(NO_3') = [NO_3']$) augenscheinlich, zumal

[1]) Klassisch berechnet. Die Dissoziation der Schwefelsäure wurde in der ersten Stufe als vollständig angenommen, für die zweite Stufe wurde die Dissoziationskonstante von $HSO_4'$ zu 0·03 gesetzt. Vgl. im übrigen III., S. 290. [2]) Die ionale Konzentration (vgl. S. 141) ergibt sich für alle Versuche der Tabelle 5 nahe übereinstimmend (vgl. demgegenüber Tabelle 6). [3]) Die Berechnung von $[H^\cdot]$ wird hier wegen des Überwiegens von $SO_4''$ einigermassen unsicher.

Tabelle 6. $(H^{\cdot})$ = (mit Ausnahme von Nr. 23) 0·0500; $(H^{\cdot})_{Nr.\,23}$ = 0·0990; $(HNO_2)$ = 0·0100; $[H^{\cdot}] = (H^{\cdot})$.

| Versuch Nr. | $(NO_3')$ | $k \cdot 10^3$ | $\frac{k}{(NO_3')}$ |
|---|---|---|---|
| 19 | 0·0600 | 3·4 | 0·057 |
| 20 | 0·1201 | 7·0 | 0·058 |
| 21 | 0·1900 | 10·3 | 0·054 |
| 22 | 0·2501 | 11·5 | 0·046 |
| 23 | 0·3092 | 12·6[1] | 0·041 |
| 24, 25 | 0·5701 | 23·0, 23·0 | 0·040 |

wenn man bedenkt, dass, während $(NO_3')$ im Verhältnis von fast 1 : 10 variiert, sich $\frac{k}{(NO_3')}$ um kaum 40% ändert. Ist für diese Veränderung naheliegenderweise die Unterschiedlichkeit in der ionalen Konzentration verantwortlich zu machen (vgl. Abschnitt 5), die hier zwischen weiten Grenzen (etwa 1 : 10) gelegen ist, so war für etwa gleiche ionale Konzentration $(j = \sum c_i z_i^2)$ scharfe Konstanz zu erwarten, wie dies denn auch Tabelle 7 vollauf bestätigt; somit ist Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und $NO_3'$-Konzentration ausser Zweifel gesetzt.

Tabelle 7. $(HNO_2)$ = 0·010.

| Versuch Nr. | $j_M$ | $(NO_3')$ | $(H^{\cdot})$ | $(SO_4'')$ | $(Cl')$ | $[H^{\cdot}]$ | $k$ | $\frac{k}{[H^{\cdot}][NO_3']}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 26 | 0·38 | 0·1102 | 0·1005 | 0·065 | — | 0·043 | 0·0051 | 1·08 |
| 21 | | 0·1900 | 0·0500 | — | — | 0·050 | 0·0103 | 1·08 |
| 27[2] | 0·62 | 0·1633 | 0·1546 | — | 0·150 | 0·154 | 0·020 | 0·80 |
| 28[2] | | 0·2378 | 0·1531 | — | 0·075 | 0·153 | 0·029 | 0·80 |

## 5. Einfluss der ionalen Konzentration.

In der Tabelle 8 finden sich die bei gleichem $NO$-Druck[3]) (rund 1 Atm.) angestellten Versuche zusammengefasst:

$$\bar{k}_2 = \frac{k}{[H^{\cdot}][NO_3']}.$$

Die Tabelle macht zunächst die **Ordnung eins** in bezug auf jeden der beiden Reaktionspartner $H^{\cdot}$- und $NO_3'$-Ion offenbar. Hierbei

[1]) Reduziert auf $[H^{\cdot}]$ = 0·050, gemäss der bereits blossgelegten Geschwindigkeitsabhängigkeit von $[H^{\cdot}]$. [2]) Bei noch höherer $Cl'$-Ionenkonzentration wirkt $Cl'$, wie eigens dahin zielende Versuche zeigten, spezifisch. [3]) Vgl. im übrigen S. 142.

Tabelle 8.

| Versuch Nr. | $[H^{\cdot}]$ | $[NO_3']$ | $j_M$ | $\bar{k}_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 19 | 0·050 | 0·0600 | 0·12 | 1·14 |
| 20 | 0·050 | 0·1201 | 0·24 | 1·16 |
| 21 | 0·050 | 0·1900 | 0·38 | 1·08 |
| 26 | 0·043 | 0·1102 | 0·38 | 1·08 |
| 13, 14, 15 | 0·197 | 0·2060 | 0·41 | 0·89 |
| 10, 11, 12 | 0·093 | 0·2055 | 0·41 | 0·84 |
| 7, 8, 9 | 0·051 | 0·2097 | 0·42 | 0·82 |
| 5, 6, 18 | 0·203 | 0·1617 | 0·46 | 0·86 |
| 3 | 0·116 | 0·1620 | 0·46 | (1·0) |
| 4 | 0·133 | 0·1690 | 0·47 | 0·86 |
| 17 | 0·192 | 0·1600 | 0·48 | 0·81 |
| 1, 2 | 0·066 | 0·1627 | 0·49 | 0·80 |
| 22 | 0·050 | 0·2501 | 0·50 | (0·92) |
| 23 | 0·099 | 0·3092 | 0·62 | 0·82 |
| 27 | 0·155 | 0·1633 | 0·62 | 0·80 |
| 28 | 0·153 | 0·2378 | 0·62 | 0·80 |
| 24, 25 | 0·050 | 0·5701 | 1·14 | 0·80 |

wurde $[H^{\cdot}]$ im Verhältnis von etwa 1 : 5, $[NO_3']$ im Verhältnis 1 : 10 variiert[1]).

Desgleichen zeigt sie, dass dem $SO_4''$-Ion, dessen geschwindigkeitherabmindernde Funktion bereits von E. Abel und D. Harasty[2]) erkannt worden war, keine Sonderstellung zukommt, vielmehr dass diese seine verzögernde Wirkungsweise lediglich durch die Herabdrückung der $H^{\cdot}$-Konzentration infolge $HSO_4'$-Bildung bedingt ist.

Der im übrigen nur leichte Gang von $\bar{k}_2$ geht dem ionalen Gehalt $j$ deutlich antibat; die Geschwindigkeit sinkt mit wachsender ionaler Konzentration, allerdings in recht bescheidenem Masse. Bei einem Anstieg der letzteren bis etwa 1·1 fällt der zugeordnete Geschwindigkeitskoeffizient von etwa 1·6 ($= (\bar{k}_2)_{j=0}$[3])) bis etwa 0·8.

### 6. Reaktionsordnung in bezug auf *NO*.

Bezüglich der Ausführung der Versuche mit abgeändertem $NO$-Druck vgl. das in Mitteilung III[4]), Abschnitt 3 Gesagte. Tabelle 9 gibt das Ergebnis bei Variation von $p_{NO}$ im Verhältnis von etwa 1 : 2 — also bei Reaktion der Salpetersäure mit Stickoxyd von rund $^1/_2$ Atm. — wieder, unter der Bedingung sich im Verhältnis zur Reaktionsgeschwindigkeit praktisch unendlich schnell einstellenden Verteilungsgleichgewichts.

[1]) Noch weitere Variation stellt den Bestand der apparaturlichen Voraussetzungen in Frage (vgl. S. 136). [2]) E. Abel und D. Harasty, loc. cit. [3]) Extrapoliert in Zusammenhalt mit späteren Ausführungen (Mitteilung VI). [4]) Loc. cit.

Tabelle 9. $(H^\cdot)$ $(=[H^\cdot])$ = 0·0500; $(NO_3')$ = 0·0600; $a = (HNO_2)$ = 0·0100; $p_{NO}$ = 0·514 Atm.; $j$ = 0·12. $\varrho$ = 0·484.

| $t$ Minuten | $NO$ cm³ | $NO$ $(NO)\cdot 10^3$ | $(HNO_2)\cdot 10^3 = (a+x)\cdot 10^3$ | $\frac{\Delta \lg (a+x)}{\Delta t [H^\cdot]_M [NO_3']_M}$ |
|---|---|---|---|---|
| 15 | 1·4 | 0·40 | 10·6 | 0·56 |
| 105 | 10·5 | 3·33 | 15·0 | 0·58 |

$\bar{k}_2$[1] = 0·55 · 2·3 = 1·26

Vergleich zu Tabelle 8 ($j$ = 0·12) zeigt praktisch völlige Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Stickoxyddruck. Das Tempo der Reduktion von Salpetersäure durch Stickoxyd ist also vom Druck (Partialdruck) des Stickoxyds unabhängig; die Reaktion ist in bezug auf $NO$ nullter Ordnung. Bezeichnen wir mit $k_2$[2]) den reinen, d. h. von jedweder Konzentrationsabhängigkeit befreiten Geschwindigkeitskoeffizienten, so ist somit $k_2 = \bar{k}_2$.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass hier also der seltene und seltsame Fall vorliegt, dass die Geschwindigkeit eines Umsatzes zwischen — bruttogemäss — zwei Komponenten, Salpetersäure und Stickoxyd, einerseits von der einen dieser beiden Komponenten unbeeinflusst, andererseits vom Reaktionsprodukt beeinflusst ist. Dieser merkwürdige Sachverhalt dokumentiert sich natürlich nur dann, wenn das Reduktionsmittel $NO$ dem Oxydationsmittel $HNO_3$ dauernd reichlich genug dargeboten wird, seine Nachlieferung aus der Gasphase sich also dauernd so schnell vollzieht, dass das Reaktionstempo von dieser Nachlieferung unberührt bleibt. Nur dadurch, dass unsere Versuchsanordnung von uns so getroffen wurde, dass sie diese Voraussetzung erfüllte, ist der Einblick in die Kinetik der hier behandelten Reaktion möglich geworden.

### 7. Geschwindigkeitsgleichung und Reaktionsmechanismus.

Nach dem Vorhergehenden lautet somit die Geschwindigkeitsgleichung für die Bildung von salpetriger Säure aus Salpetersäure und Stickoxyd bei praktisch konstant gehaltener ionaler Konzentration und unter Ausschluss der Gegenreaktion

$$\frac{d_2{}^{3)}(HNO_2)}{dt} = k_2 [HNO_2][H^\cdot][NO_3'].$$

[1]) Extrapoliert auf $t = 0$; vgl. Tabelle 3. [2]) Betreffs $k_1$ vgl. Mitteilung III, S. 293. [3]) Bezüglich $d_1$ vgl. Mitteilung III, S. 296.

Sind $a$ bzw. $b$ und $c$ die Anfangskonzentrationen an (vorgelegter) salpetriger Säure, an $H^{\cdot}$ [1])- und $NO_3'$-Ionen, $x$ die der Zeit $t$ zugeordnete Konzentration an entstandener salpetriger Säure, so gilt also die Differentialgleichung

$$\frac{d_2 x}{dt} = k_2 (a + x)\left(b - \frac{x}{3}\right)\left(c - \frac{x}{3}\right);$$

sie gibt integriert

$$\frac{1}{(3b + a)(3c + a)} \ln \frac{a + x_2}{a + x_1} + \frac{1}{3(b - c)}\left[\frac{1}{3c + a} \ln \frac{3c - x_1}{3c - x_2} - \frac{1}{3b + a} \ln \frac{3b - x_1}{3b - x_2}\right] = \frac{k_2}{9}(t_2 - t_1),$$

eine Gleichung, die freilich in dieser — von der Gegenreaktion losgelösten — Form eben infolge der alsbald erheblich in Erscheinung tretenden Gegenreaktion [2]) innerhalb grösserer Zeitintervalle experimentell nicht, bzw. nicht streng verifizierbar ist; ohne $HNO_2$-Vorlage hinwiederum ($a = 0$) steht ihrer Verifizierung mangelnde Reproduzierbarkeit [3]) entgegen.

Auf Grund dieser Kinetik ergibt sich nun, insbesondere in Zusammenhalt mit der Gegenreaktion, ein überaus einfacher und wohl eindeutiger Reaktionsmechanismus.

$k_2[HNO_2][H^{\cdot}][NO_3']$ ist offenbar die Geschwindigkeit der zu Stickstofftetroxyd führenden Umsetzung zwischen Salpetersäure ($H^{\cdot}$- und $NO_3'$-Ionen) und salpetriger Säure, also die Geschwindigkeit des der Stickstofftetroxydhydrolyse inversen Vorgangs; ist letztere für das Zeitmass der Salpetrigsäurezersetzung verantwortlich, so bestimmt sich das Zeitmass ihrer gegenläufigen Reaktion, der Salpetrigsäurebildung, durch das Tempo der der $N_2O_4$-Hydrolyse gegenläufigen Reaktion

$$H^{\cdot} + NO_3' + HNO_2 \rightarrow N_2O_4 + H_2O.$$

Es ist also ausschliesslich der Prozess der $N_2O_4$-Hydrolyse, der nach beiden Seiten, sowohl für die Bildung als Zersetzung der salpetrigen Säure, geschwindigkeitbestimmend ist.

Dieser zeitlich langsamen Entstehung von $N_2O_4$ aus Salpetersäure und salpetriger Säure schliesst sich mit praktisch unmessbar grosser

[1]) Es sei $[H^{\cdot}] = (H^{\cdot})$ vorausgesetzt. [2]) Vgl. Mitteilung V. [3]) Siehe S. 138.

Geschwindigkeit seine Wegfangung durch das ihm dargebotene $NO$ an nach der Gleichung

$$N_2O_4 + 2\,NO + 2\,H_2O \rightarrow 4\,HNO_2,$$

unter Bildung von salpetriger Säure, das ist auf einem Wege, der auch hier, in seiner zweiten Phase, dem der $HNO_2$-Zersetzung genau invers ist.

So ergibt sich denn der tatsächliche Reaktionsfortschritt im Sinne der Summe obiger Teilreaktionen

$$H^{\cdot} + NO_3' + 2\,NO + H_2O \rightarrow 3\,HNO_2,$$

also der tatsächliche Zuwachs an salpetriger Säure aus der Bilanz von intermediär verschwindender und entstehender salpetriger Säure, deren Teilbeträge jeweils im Verhältnis von 1 : 4 stehen.

Die kinetisch auffallendsten Merkmale dieser in Rede stehenden Umsetzung (Bindung an ihr Produkt salpetrige Säure und Unabhängigkeit von ihrem Partner Stickoxyd) sind durch diesen Mechanismus in wohl sehr plausibler Weise erklärt.

## Zusammenfassung.

1. Die Geschwindigkeit der Salpetrigsäurebildung nach der Bruttoreaktion

$$HNO_3 + 2\,NO + H_2O \rightarrow 3\,HNO_2$$

ist bei Ausschaltung der Gegenreaktion proportional der $H^{\cdot}$-Ionen-, der $NO_3'$-Ionen- und der $HNO_2$-Konzentration. Letztere ist also Autokatalysator.

2. Die Geschwindigkeit ist unabhängig vom Druck (Partialdruck) an Stickoxyd, sofern nur dieses reichlich genug dargeboten wird.

3. Der Geschwindigkeitskoeffizient sinkt (leicht) mit steigender ionaler Konzentration.

4. Die $HNO_2$-Bildung folgt somit bei praktisch konstanter ionaler Konzentration der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d_2\,(HNO_2)}{dt} = k_2\,[HNO_2]\,[H^{\cdot}]\,[NO_3'],$$

wenn runde Klammerung die analytische, eckige Klammerung die tatsächliche Konzentration der betreffenden Molgattung bedeutet.

5. Sulfationen wirken verzögernd, aber im Sinne obiger Geschwindigkeitsgleichung lediglich infolge Verringerung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration durch $HSO_4'$-Bildung.

6. Der Zahlenwert von $k_2$ liegt für 25° und bei ionalen Konzentrationen von 0 bis etwa 1·1 zwischen etwa 1·6 und 0·8 (Konzentration in Molen — Grammformelgewichten — pro Liter; Zeit in Minuten).

7. Der Reaktionsmechanismus der $HNO_2$-Bildung führt über die der $N_2O_4$-Hydrolyse inverse Reaktion der $N_2O_4$-Bildung aus Salpetersäure und salpetriger Säure. Er ist gekennzeichnet durch die der $HNO_2$-Zersetzung streng gegenläufige Reaktionenfolge

$$H^{\cdot} + NO_3' + HNO_2 \rightarrow N_2O_4 + H_2O$$
$$N_2O_4 + 2\,NO + 2\,H_2O \rightarrow 4\,HNO_2,$$

innerhalb welcher der erstgenannte Vorgang der geschwindigkeitbestimmende ist.

Wien, Technische Hochschule, Institut f. physikal. Chemie.

# Optische Messung kleiner Dissoziationsgrade von Metallsalzdämpfen[1].

Von

**Ilse Wyneken.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 6. 28.)

Durch photographisch-photometrischen Vergleich der Stärke der *Hg*-Absorptionslinie 2536 im $HgCl_2$-Dampf mit der Intensität derselben Linie in reinem Quecksilberdampf bekannten Drucks wird der Dissoziationsgrad des $HgCl_2$-Dampfs bestimmt. Der bei 200° C gefundene Dissoziationsgrad von $3 \cdot 10^{-4}$ liegt in der Nähe des aus dem Nernstschen Wärmetheorem abgeschätzten Wertes.

## 1. Einleitung.

Die hohe Empfindlichkeit der Absorptionslinien von Metalldämpfen legt den Gedanken nahe, sie zur Messung ganz geringer Dissoziationsgrade von Metallsalzdämpfen heranzuziehen. Diese Methode hat vor den meisten anderen Methoden den Vorteil, dass sie rein statisch ist, d. h., dass man bei einer bestimmten Temperatur ein abgeschlossenes Volumen untersucht, im Gegensatz zu anderen dynamischen Methoden, welche auf schnellem „Einfrierenlassen" des Gleichgewichts beruhen.

So einwandfrei diese Methode also in theoretischer Hinsicht ist, so stellen sich doch der praktischen Durchführung Schwierigkeiten in den Weg, welche bei Verwendung der gebräuchlichen Spektrographen praktisch nur die Zehnerpotenz mit Sicherheit ermitteln lassen, die aber in vielen Fällen schon von grossem Werte ist. Ausserdem lässt sich die Methode bei Benutzung vollkommener Hilfsmittel zur Präzisionsmethode ausbauen. Im folgenden soll das Verfahren, das experimentell auf die Dissoziation des Mercurichlorids angewandt wurde, beschrieben werden.

## 2. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war folgende: Eine Lichtquelle (*Li*) mit starkem, kontinuierlichem, ultraviolettem Spektrum, der Aluminiumunterwasserfunken[2]), durchstrahlt das zu untersuchende Absorptions-

---

[1]) Jenaer Dissertation (II. Teil).

[2]) E. v. Angerer und G. Joos, Ann. Phys. 74, 743. 1924.

gefäss ($A$) und wird auf den Spalt eines kleinen Quarzspektrographen ($Sp$) abgebildet, dessen Dispersion 18 ÅE pro Millimeter für $\lambda = 2537$ ÅE beträgt.

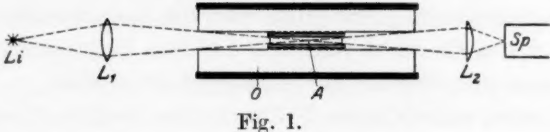



Fig. 1.

### a) Absorptionsgefäss.

Zu den Vorversuchen wurden Glasrohre verwandt, auf die mit Chlorsilber, das bei 455° C schmilzt, Quarzfenster aufgekittet wurden. Von diesem Verfahren musste jedoch für die Hauptversuche abgesehen werden, da der Kitt durch wiederholtes Erhitzen spröde wurde und nicht mehr vakuumdicht hielt.

Die Gefässe für die endgültigen Versuche bestanden aus Quarzrohren von 150 mm Länge und 15 mm lichter Weite, die durch aufgeschmolzene Quarzplatten abgeschlossen waren.

Das Absorptionsgefäss wurde vor der Füllung mit Quecksilberchlorid peinlichst vor Quecksilberdämpfen geschützt und gab bei Kontrollversuchen vor der Füllung keine Spur der Quecksilberabsorptionslinie. Dann wurde das Versuchsrohr mit einer Ölpumpe unter Vermeidung jeglichen Quecksilbers evakuiert und mit einigen Milligramm reinsten pulverförmigen Quecksilberchlorids gefüllt.

Ausserdem wurde noch $^3/_4$ Atm. Argon zugefüllt. Der Grund für diese Massnahme wird unten näher erläutert.

### b) Elektrischer Ofen.

Das Versuchsrohr befand sich in einem elektrischen Ofen von 450 mm Länge, so dass der Ofen auf beiden Seiten 150 mm über das Rohr hinausragte. Der Ofen war so gebaut worden, dass an den Enden der Heizdraht auf Messingrohr, je 150 mm lang, in geringen Abständen gewickelt war, während das mittlere Stück aus Asbestpappe bestand und ziemlich weitläufig bewickelt war. Das Versuchsrohr lag nun so, dass dessen aufgeschmolzene Quarzplatten an der heissesten Stelle des Ofens lagen. Dadurch wurde vermieden, dass sich auf den Quarzplatten am Ende des Rohres Quecksilberchlorid niederschlug, während der Ofen auf konstanter Temperatur gehalten wurde.

Die Temperatur wurde in der Mitte des Ofens gemessen; sie war dort um etwa 2° niedriger, als an den Enden des Versuchsrohres. Da

sich diese Temperaturerhöhung nur auf die äussersten Enden des Versuchsrohres erstreckt, kann die Temperatur in der Mitte des Versuchsrohres als die wahre angenommen werden, ohne die Versuchsgenauigkeit zu beeinträchtigen. Der Ofen war zur besseren Wärmeisolation aussen mit einem Chamotterohr von 140 mm Durchmesser umgeben; die Zwischenräume wurden mit Kieselgur ausgefüllt.

Die Heizung musste etwa 2 Stunden vor Beginn einer Aufnahme angestellt werden; 1 Stunde davon war nötig, um den Ofen auf die gewünschte Temperatur zu bringen, die 2. Stunde diente zu Temperaturbeobachtungen, um eine gute Konstanz gewährleisten zu können. Die Temperatur wurde mit einem Kupferkonstantanthermoelement gemessen, welches mit einem Quecksilberthermometer in Paraffinöl geeicht wurde. Die so gefundenen Werte stimmten gut mit den im Landolt-Börnstein angegebenen Werten überein, so dass für höhere Temperaturen diese Werte übernommen wurden.

### 3. Methode.

Auf den bei höherer Temperatur gemachten Aufnahmen befand sich die Linie $\lambda = 2537$ ÅE als feine Absorptionslinie. Die Stärke der Linie ist ein Mass für die Konzentration an freien Metallatomen.

Gelänge es, den Absorptionskoeffizienten innerhalb der Linie als Funktion der Wellenlänge aufzunehmen, so wäre das über die Linie erstreckte $\int\limits_0^\infty k d\nu$, d. h. der Flächeninhalt der Kurven des Absorptionskoeffizienten direkt der Konzentration proportional, und der Massfaktor könnte aus den Angaben von Füchtbauer und Mitarbeitern[1]) entnommen werden.

Da aber die Linie bei 1 Atm. Druck nach Füchtbauer und Mitarbeitern nur 0,02 ÅE breit ist[2]), müsste ein Spektralapparat mit einem Auflösungsvermögen von etwa $10^6$ zur Verfügung stehen, wenn man noch den achten Teil der Halbwertsbreite als Mindestforderung stellt. Dieses Auflösungsvermögen erfordert bei Quarzprismen eine Basislänge von 100 cm. Die Verwendung von Interferenzspektrometern macht wegen des Fehlens eines passenden linienförmigen Hintergrundes Schwierigkeiten. Die Quecksilberlinie 2537 ÅE selbst als Emissionslinie könnte wegen der stets mehr oder weniger stark vorhandenen Selbstumkehr Täuschungen hervorrufen.

[1]) Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, Ann. Phys. **71**, 204. 1923.

[2]) Dies bezieht sich auf die Breite der Einzelkomponenten der Hyperfeinstruktur, vgl. unten.

Aus diesem Grunde musste ich mich auf Vergleichsmessungen beschränken, die dadurch möglich sind, dass der Dampfdruck des reinen Quecksilbers bekannt ist. Es wurde deshalb in einem Vergleichsrohr der Dampfdruck eingestellt, der dieselbe Stärke der Absorption erzeugt wie das Versuchsrohr.

Das Vergleichsrohr bestand auch aus einem Quarzrohr mit genau den gleichen Ausmassen wie das Versuchsrohr. Es wurde evakuiert, mit einem Tropfen Quecksilber gefüllt, $^3/_4$ Atm. Argon dazu gegeben und dann abgeschmolzen. Schon bei Zimmertemperatur war eine ganz geringe Absorption der Linie 2537 ÅE zu sehen.

### 4. Druckverbreiterung.

Das Verfahren arbeitet bei mangelhafter Auflösung des Spektrographen nur dann einwandfrei, wenn die wahre Linienbreite in beiden Fällen nicht sehr verschieden ist, da durch die Verbreiterung der Kurve des Absorptionskoeffizienten eine scheinbare Verstärkung der Absorption entsteht.

„Denn trotz konstanter Fläche der Kurve des Absorptionskoeffizienten bewirkt eine Verbreiterung eine Zunahme der Absorption, weil infolge der exponentiellen Abhängigkeit der Absorption vom Absorptionskoeffizienten durch die Verbreiterung an der Maximalstelle nur eine kleine Verminderung der Absorption, andererseits die Zunahme des Koeffizienten an den äusseren Teilen der Kurve eine relativ grosse Verstärkung der Absorption bewirkt, so dass die gesamte absorbierte Energie verstärkt ist“ [Füchtbauer[1]), M. Wimmer[2])].

Diese in hohem Grade zu Fehlern führende scheinbare Verbreiterung ist um so grösser, je grösser das Missverhältnis zwischen der wahren und der vom Spektrographen gelieferten Linienbreite ist. Die Dispersion beträgt für $\lambda = 2537$ ÅE 18 ÅE pro Millimeter, d. h. 1 ÅE = 0,056 mm auf der Platte. Rechnet man nun als Trennungsvermögen der Platte 0,01 mm, so können 0,2 ÅE auf der Platte noch getrennt werden, während die wahre Breite der Einzellinien nur 0,002 ÅE beträgt. Um im Vergleichsrohr und im Absorptionsrohr wenigstens annähernd gleiche Linienbreite zu erhalten, wurde von vornherein ein Argonzusatz von $^3/_4$ Atm. gegeben. Die durch den Quecksilberchloriddampf in einem Rohr hinzukommende Verbreiterung — der Dampfdruck betrug maximal nicht ganz $^1/_2$ Atm. — ist dann

1) Chr. Füchtbauer, Physikal. Ztschr. **12**, 722. 1911. 2) M. Wimmer, Ann. Phys. **81**, 1093. 1926.

im allgemeinen klein gegen die schon vorhandene mit dem Vergleichsrohr übereinstimmende Verbreiterung.

Für eine Einfachlinie, deren Breite nur durch die Dopplerbreite gegeben ist, ergeben sich demnach aus der Druckverbreiterung erhebliche Fehler. Die zur Berechnung dieses Fehlers dienenden Formeln sind von W. Orthmann[1]) zu anderen Zwecken abgeleitet. Da aber zu einer Korrektur die Kenntnis der verbreiternden Wirkung der Salzdämpfe erforderlich wäre, diese aber nicht bekannt ist, ist, um genauere Resultate zu erhalten, ein grösserer Spektralapparat unerlässlich.

Der Fall liegt hier für die Quecksilberlinie $\lambda = 2537$ ÅE etwas günstiger. Sie besteht nach R. W. Wood[2]), A. Schrammen[3]) und Mac Nair[4]) aus fünf Komponenten, deren Abstände von der Mittellinie +22,1, +11,6, 0,0, —10,3, —25,6 · $10^{-3}$ ÅE sind. Die Halbwertsbreite ist also nicht bestimmt durch die Dopplerbreite mit 2,2 · $10^{-3}$ ÅE, sondern durch den Abstand der fünf Komponenten mit rund 58 · $10^{-3}$ ÅE. Die Intensität ist für alle fünf Komponenten annähernd die gleiche.

Nach Füchtbauer und Mitarbeitern (loc. cit.) beträgt die Halbwertsbreite des Absorptionskoeffizienten der Quecksilberlinie 2537 ÅE 0,02 ÅE für 1 Atm. Argon.

Zeichnen wir also für die fünf Komponenten die Absorptionskoeffizienten $[k(\nu)]$ mit der Druckverbreiterung von $^3/_4$ Atm. Argon als Funktion der Wellenlängen, so erhalten wir durch Addition der sich überlagernden Teile des Absorptionskoeffizienten die $[k(\nu)]$ als Funktion der Wellenlänge bzw. Frequenz für die Gesamtlinie (Fig. 2a).

Zu dieser Addition der Absorptionskoeffizienten $[k(\nu)]$ ist man berechtigt durch folgende Überlegung: Die Absorption durch die eine Komponente an der Stelle ist:

$$J_1 = J_0 e^{-ck_1(\nu)} \tag{1}$$

eine weitere Komponente absorbiert davon wieder:

$$J_2 = J_1 e^{-ck_2(\nu)} = J_0 e^{-c[k_1(\nu)+k_2(\nu)]} \tag{2}$$

In 1 cm³ *Hg*-Dampf von 83° C — die Absorption bei dieser Temperatur entspricht etwa der Absorption im Quecksilberchlorid bei 250° bis 260° C — und 0,1096 mm Druck befinden sich

$$N = 29{\cdot}89 \cdot 10^{14} \text{ Atome.}$$

---

[1]) W. Orthmann, Ann. Phys. **78**, 601. 1925. [2]) R. W. Wood, Philos. Mag. **50**, 761. 1925. [3]) A. Schrammen, Ann. Phys. **83**, 1185. 1927. [4]) W. A. Mac Nair, Proc. Nat. Acad. Sciences, Washington **13**, 431. 1927.

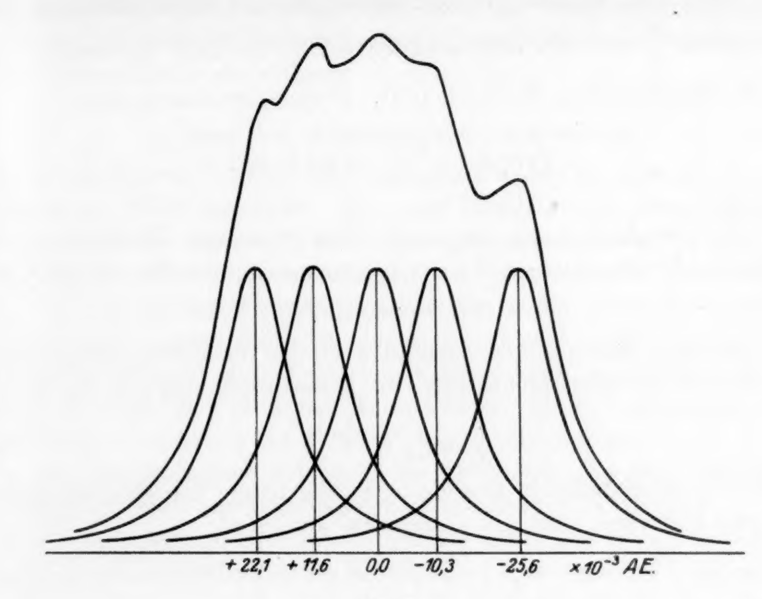



Fig. 2a.

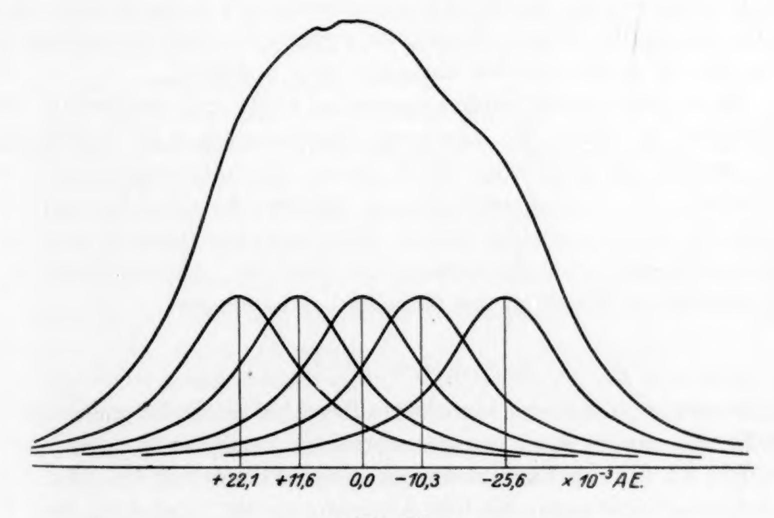



Fig. 2b.

Nach den Angaben von Füchtbauer und Mitarbeitern ist das Verhältnis $\frac{N}{\mathfrak{N}}$ etwa 35. Also erhalten wir für die Zahl der Oscillatoren im Kubikzentimeter $\mathfrak{N} = 8{,}54 \cdot 10^{13}$. Daraus berechnet sich:

$$\int_0^\infty k(\nu)\, d\nu = \frac{\mathfrak{N} \cdot e^2}{4 \nu m} = 4{,}56 \cdot 10^6. \tag{3}$$

Berücksichtigen wir nun noch, dass in unserer Zeichnung 4 cm $= 0{,}020$ ÅE oder $0{,}94 \cdot 10^{10}\ \mathrm{sec}^{-1}$ ist, so ergibt sich für die Einheit:

$$k(\nu) = 3{,}6 \cdot 10^{-5}.$$

Mit Hilfe dieses Wertes berechnen wir den durchgelassenen Bruchteil des einfallenden Lichts bzw. die Intensitätsverteilung der Linie:

$$q = J_0 e^{-4\pi \frac{l}{\lambda} k(\nu)}, \tag{4}$$

wobei $J_0$ die auffallende Energie und $l$ die Länge der absorbierenden Schicht bedeuten, oder der absorbierte Bruchteil:

$$A_1 = J_0 \left(1 - e^{-4\pi \frac{l}{\lambda} k(\nu)}\right). \tag{5}$$

Diese Quecksilberlinie wird nun noch weiter durch Druck verbreitert. Zu den $^3/_4$ Atm. Argon kommt noch maximal $^1/_2$ Atm. durch den Dampfdruck des Quecksilberchlorids hinzu. Von der Verbreiterung durch Quecksilberchlorid dürfen wir annehmen, dass sie grössenordnungsmässig nicht von den übrigen Gasen abweicht.

Die Komponenten werden einzeln verkürzt und verbreitert. Die Ordinaten, in denen die Absorptionskoeffizienten $k(\nu)$ aufgetragen sind, werden im Verhältnis 5:3 verkürzt, die Halbwertsbreiten aber im Verhältnis 3:5 vergrössert. Durch Addition der sich überlagernden Ordinaten bekommen wir wieder die Absorptionskoeffizienten als Funktion der Frequenz für die Gesamtlinie (Fig. 2b). Es ergibt sich hier der absorbierte Bruchteil des einfallenden Lichts zu:

$$A_2 = J_0 \left(1 - e^{-4\pi \frac{l}{\lambda} k_2(\nu)}\right). \tag{6}$$

Es zeigt sich, dass der absorbierte Bruchteil des einfallenden Lichts für die mit nur $^3/_4$ Atm. Argon verbreiterte Linie bis zu einer Breite von 0·20 ÅE von der Linienmitte gerechnet, für die mit $1^1/_4$ Atm. Gas verbreiterte Linie sogar bis 0·26 ÅE mehr als 99% beträgt. Berücksichtigen wir nun die äussersten Teile der Linie bis zu einer Gesamtlinienbreite von 2·50 ÅE, so beträgt der Unterschied in den Flächen

der Absorptionslinien, hervorgerufen durch die verschiedenen Drucke, rund 20%. Dieser Fehler würde eine Verstärkung der Absorption im Quecksilberchloridrohr wirken.

## 5. Gang der Aufnahme und Auswertung.

2 Stunden vor Beginn einer Aufnahme wurde die Heizung für die elektrischen Öfen angestellt. Auf jeder Platte wurde einmal die Absorptionslinie im Quecksilberchlorid aufgenommen, dann bei zwei bis drei verschiedenen Temperaturen die Absorptionslinie im Quecksilber.

Da man aus den Aufnahmen schon okular die für die vorhandene Tiefe der Absorptionslinie im Quecksilberchlorid nötige Temperatur im Quecksilber auf etwa 3° genau zuordnen kann, konnte der Unterschied zwischen den einzelnen Temperaturen für die Aufnahmen der Quecksilberabsorption auf 3° bis 5° beschränkt werden.

Die Belichtungszeit betrug $^1/_2$ bis 2 Stunden. Für die endgültigen Versuche wurden nur Hauffplatten, Extra-Rapid, verwendet.

Da der Quecksilberchloriddampf das Licht von etwa 2600 ÅE an kontinuierlich absorbierte, ein Effekt, der bei wachsender Temperatur stark zunahm, und daher bei dieser Versuchsanordnung Aufnahmen über 250° C unmöglich machte, mussten die Aufnahmen auf ein Gebiet von 180° C, wo die Absorptionslinie eben sichtbar wurde, bis 250° C beschränkt werden. Um die Messungen noch auf höhere Temperaturen ausdehnen zu können, müsste man von etwa 230° an mit wesentlich kürzeren Absorptionsgefässen arbeiten.

Auch in dem untersuchten Gebiet war die kontinuierliche Absorption des Quecksilberchloriddampfes schon so gross, dass das Licht des Unterwasserfunkens für die Absorption des Quecksilbers geschwächt werden musste, um für die drei bis vier Aufnahmen auf einer Platte gleiche Belichtungszeit zu erhalten. Diese Schwächung wurde erreicht durch Zwischenschaltung von ein- bis dreifachen Drahtnetzen in den divergenten Strahlengang, und zwar direkt vor die erste Abbildungslinse.

Zur Auswertung gelangten nur solche Platten, die eine sehr annähernd gleiche Schwärzung des Grundes um die Quecksilberlinie 2537 ÅE auf allen vier Aufnahmen zeigten, da man nur dann unabhängig von dem Schwärzungsgesetz der Platte ist.

Als Kriterium für gleichtiefe Absorption wurden dann gleiche Differenzen der Photometerausschläge zwischen Grund und Linie genommen.

Die zu verwertenden Platten wurden erst okular ausgewertet, d. h. die zu der gegebenen Temperatur des Quecksilberchlorids gehörige Temperatur des Quecksilbers wurde bestimmt. Hinterher wurde noch ein Teil der Platten mit dem Registrierphotometer des Instituts ausgewertet. Es zeigt sich, dass die mittlere Abweichung der okular bestimmten Werte gegenüber den photometrisch ermittelten Werten einen Unterschied von 7% im Dissoziationsgrad des Quecksilberchlorids ausmacht, dieser Unterschied aber bei weitem in den Grenzen der Messgenauigkeit liegt.

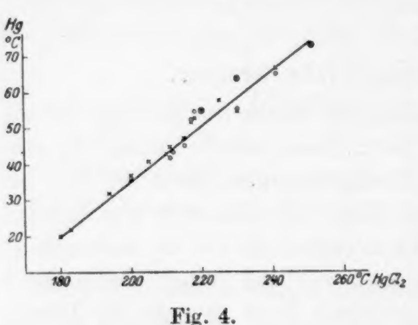
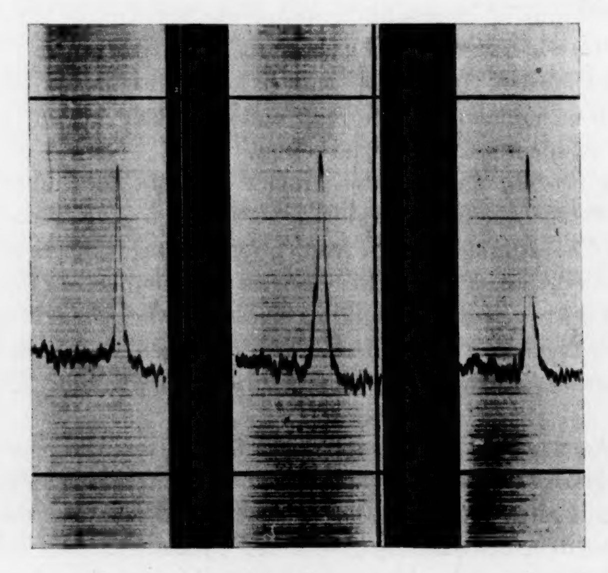



Fig. 4.

In Fig. 3 sind als Abszissen die Temperaturen des Mercurichlorids in Celsiusgraden aufgetragen und als Ordinaten die zugehörigen Temperaturen des Quecksilbers. Die Kreuze geben die okular bestimmten Werte, die Kreise die Auswertungen aus den Registrierkurven.



1 *Hg* : 40° C. 2 $HgCl_2$ : 212° C. 3 *Hg* : 45° C.

Fig. 4.

Fig. 4 gibt eine Photometerkurve von drei Aufnahmen einer Platte. Kurve 1 und 3 zeigen die Absorptionslinie im Quecksilber bei 40° und 45° C, Kurve 2 die Absorptionslinie im Quecksilberchlorid bei 212° C. Die photometrische Auswertung ergab 43·5° C als zugehörige Temperatur des Quecksilbers, während vorher aus der Platte okular 43° C bestimmt worden war. Diese Differenz hat einen Unterschied von 3,4% im Dissoziationsgrad zur Folge.

## 6. Ergebnis.

Für die untersuchten Temperaturen des Quecksilberchlorids wurde unter Zuhilfenahme der bekannten Sättigungsdrucke für Mercurichlorid[1]) die Anzahl der absorbierenden Zentren pro Volumeinheit berechnet.

Die Zahl der im Quecksilberchlorid vorhandenen absorbierenden Quecksilberatome im Verhältnis zu der Zahl der vorhandenen Queck-

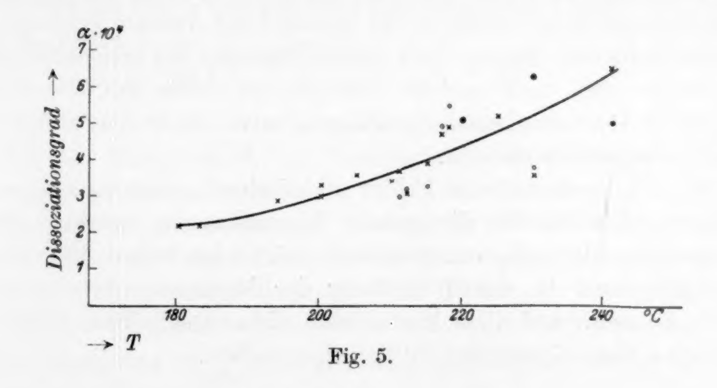


Fig. 5.

silberchloridmoleküle liefert uns dann den Dissoziationsgrad des Quecksilberchlorids in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. dem Sättigungsdruck des Quecksilberchlorids.

Fig. 5 gibt den Dissoziationsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei der geringen Breite der Absorptionslinie arbeitet die photographisch-photometrische Methode ziemlich ungenau. Dementsprechend ergeben sich Abweichungen vom Mittel bis zu 30%.

---

1) Landolt-Börnstein-Tabellen. Auflage 1923.

## 7. Diskussion der Fehlerquellen.

Die durch die Druckverbreiterung entstehenden Fehlermöglichkeiten sind bereits in Abschnitt 4 erörtert worden.

Eine andere systematische Fehlerquelle liegt in der Möglichkeit einer photochemischen Dissoziation des Salzdampfes durch das eingestrahlte, bis weit ins Ultraviolett reichende Licht. Um diese Fehlerquelle zu prüfen, wurde das den Dampf durchsetzende Licht durch Einschalten eines Drahtnetzes auf etwa den zehnten Teil geschwächt. Wäre das Gleichgewicht von der Intensität der Bestrahlung abhängig, so müsste auf diese Weise ein Rückgang der Dissoziation erreicht werden. Praktisch wurde so verfahren, dass zwei Aufnahmen mit gleicher Belichtungszeit gemacht wurden, wobei das eine Mal das Netz vor, das andere Mal hinter dem Absorptionsrohr stand. Beide Aufnahmen zeigten keinen messbaren Unterschied in der Stärke der Absorptionslinie.

Weiter ist die Frage zu erheben, ob tatsächlich ein definiertes thermodynamisches Gleichgewicht während der Aufnahme vorlag. Da vor der Aufnahme längere Zeit (etwa 1 Stunde) bei konstanter Temperatur gewartet wurde und der Bodenkörper (festes $HgCl_2$) sich längs der ganzen Rohrwand niedergeschlagen hatte, dürften auch hier Bedenken ausgeschlossen sein.

Wenn so systematische Fehler praktisch als nicht vorhanden anzusehen sind, so bleiben die grossen Schwankungen bestehen, welche das photographisch-photometrische Verfahren bei feinen Absorptionslinien gibt, und die durch Häufung der Messungen herabgedrückt werden können. Auf diese Weise kann die ausgeglichene Kurve der Fig. 5 eine Genauigkeit von 20% beanspruchen.

## 8. Vergleich mit der Theorie.

Das Nernstsche Wärmetheorem ermöglicht es bekanntlich, derartige Gleichgewichte aus thermischen Daten zu berechnen. Da der Verlauf der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer unbekannt ist, müssen wir uns mit der einfachen Näherungsformel[1]) begnügen. Ist $\alpha$ der Dissoziationsgrad, $K_p$ die Massenwirkungskonstante für die in Partialdrucken geschriebene Form des Massenwirkungsgesetzes, so ist:

$$\log \alpha = \frac{\log Kp - \log p}{2} \tag{7}$$

[1]) A. Eucken, Grundriss der physikalischen Chemie. 2. Aufl. S. 297. 1924.

$$\log Kp = -\frac{W}{4{,}571\,T} + \sum \nu_i Cp_i \log T + \sum \nu_i i_i. \tag{8}$$

Die Wärmetönung $W$ ist in diesem Falle die bei der Verbindung der gasförmigen Stoffe freiwerdende Energie. Aus der Wärmetönung der Reaktion $(Hg) + \{Cl_2\} = [HgCl_2] + 56200$ berechnet sich diese Grösse mit einer Verdampfungswärme des $(Hg)$ von 14400 und einer Verdampfungswärme des $[HgCl_2]$ von 20000 zu 47600 cal. In den folgenden Gliedern sind bei der Bildung der Summen die spezifische Wärme und die chemische Konstante [vgl. Bennewitz[1])] des als Bodenkörper vorhandenen Quecksilberchlorids zu unterdrücken. Infolgedessen wird $\sum \nu_i = +2$; und man erhält, wenn man, wie in der Nernstschen Näherungsformel üblich, alle $Cp_i$ mit 1,75, alle chemischen Konstanten mit 3 rechnet, bei 200° C:

$$\log Kp = -\frac{47600}{4{,}571 \cdot 473} + 2 \cdot 1{,}75 \log 473 + 6 = -6{,}66 \tag{8a}$$

und für den bei 200° C herrschenden Gesamtdruck (= Druck des $HgCl_2$) von $^1/_{30}$ Atm.:

$$\log \alpha = -\frac{6{,}66 + 1{,}48}{2} = -2{,}59\,,$$

$\alpha = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$ statt des experimentellen Wertes von $3 \cdot 10^{-4}$.

Bei der Unsicherheit der thermischen Daten ist keine bessere Übereinstimmung zu erwarten.

Bemerkenswert ist, dass die beobachtete Dissoziation tatsächlich in der Nähe derjenigen liegt, welche man unter Abstreichung der chemischen Konstante und spezifischen Wärme der als Bodenkörper vorhandenen Substanz erhält. Wäre kein Bodenkörper vorhanden, so wäre in Gleichung (8) $\sum \nu_i = 1$ zu zählen, und man erhielte $\log Kp$ um 8, $\alpha$ um etwa 4 Zehnerpotenzen kleiner.

Die Fehler, die durch die verschiedenen Drucke in beiden Absorptionsgefässen hineinkommen, haben eine scheinbare Vergrösserung der Dissoziation zur Folge, können also nicht die Diskrepanz zwischen den experimentell und den durch diese Näherungsrechnung gewonnenen Werte erklären.

### 9. Zusammenfassung.

Es ist eine photographisch-photometrische Methode ausgearbeitet worden, die es gestattet, geringe Dissoziationsgrade — Grössenord-

1) K. Bennewitz, Handbuch der Physik IX. 1. Aufl. S. 160.

nung $10^{-4}$ — schwer dissoziierender Salzdämpfe zu untersuchen, wenn ihre Sättigungsdrucke und der Dampfdruck des reinen Metalls bekannt sind.

Es wurde damit der Dissoziationsgrad für Mercurichlorid in einem Temperaturintervall von 180° bis 250° C in Abhängigkeit von der Temperatur zu 2,2 bis $6{,}5 \cdot 10^{-4}$ bestimmt.

Dieser Zahlenwert liegt in der Nähe des nach dem Nernstschen Wärmetheorem für heterogene Gleichgewichte berechneten abgeschätzten Wertes.

---

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Jena auf Anregung von Herrn Prof. G. Joos ausgeführt, dem ich für sein stetes Interesse und zahlreiche Anregungen zu grösstem Danke verpflichtet bin.

Ebenso herzlich danke ich Herrn Geheimrat Dr. M. Wien für sein grosses Interesse am Fortschreiten der Arbeit und für die bereitwillige Unterstützung mit den Mitteln des Instituts.

An dieser Stelle möchte ich auch Herrn Dr. G. Hansen und Frl. Dr. A. Schrammen für wertvolle Anregungen und Ratschläge meinen herzlichen Dank aussprechen, desgleichen Herrn Prof. K. Bennewitz für seine Hilfe bei der Berechnung des heterogenen Gleichgewichts.

---

# Bücherschau.

**Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.** Herausgegeben von E. Abderhalden. Abteilung IV. Angewandte Chemie und physikalische Methoden. Teil 10, Heft 6 (Schluss), Lieferung 227.

J. G. Dusser de Barenne und G. C. E. Burger, Unsere Methoden zur graphischen Bestimmung des Gesamtgaswechsels (47 Seiten). Die Methode der Verfasser gestattet, den Gesamtgaswechsel beim Menschen und Versuchstier zu bestimmen ohne Gasanalyse. Im Prinzip vereinigt die Methode die Zuntz-Geppertsche mit denen von Krogh und Benedikt. Mit Hilfe des Volumschreibers von Krogh, einer Schwimmervorrichtung, werden $O_2$ und $CO_2$ graphisch aufgezeichnet. Dabei kann man die $CO_2$-Menge durch Adsorption mit Natronkalk oder durch Verdrängung einer äquivalenten Menge $O_2$ bestimmen. An Hand der Kurven kann man sofort Schwankungen der Respirationsquotienten ablesen. Der Beschreibung der einzelnen Apparate ist der Hauptteil der Abhandlung gewidmet.

F. Verzár, Die Bestimmung des Blutgaswechsels einzelner Organe (45 Seiten). In Ergänzung der Abhandlungen von H. Siebeck, H. Straub und Franz Müller wird hier nur die Methodik des Blutgaswechsels einzelner Organe behandelt. Zur Messung verwendet man entweder den Kompensationsapparat nach Bacroft oder sein früher beschriebenes Modell. Allgemeine Gesichtspunkte der Versuchsanordnung, wie Blutentnahme, Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit werden den speziellen Methoden der Blutgasbestimmung an den wichtigsten Organen vorausgeschickt. Durch übersichtliche Zeichnungen wird die Arbeitsweise an den einzelnen Organen erleichtert. Hieran schliessen sich Angaben zur Untersuchung des Blutgaswechsels beim Menschen und ein Bericht über die Exstirpationsmethode zur Bestimmung des Gaswechsels einzelner Organe nach Tangl.

R. E. Mark, Stoffwechselversuche am Menschen und am Hunde (19 Seiten). Verfasser gibt als Ergänzung zu Abteilung IV, Teil 9, eine allgemeine Anleitung über die Ausführung von Stoffwechselversuchen am Mensch und besonders am Hund hinsichtlich Ernährung, Applikationsmethodik, Blutdruck und Temperaturmessung, Gewinnung und Abgrenzung der Ausscheidungen und Blutentnahme.

**Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.** Herausgegeben von E. Abderhalden. Abteilung III. Physikalisch-chemische Methoden. Teil B. Heft 4, Lieferung 248.

Mona Spiegel-Adolf, Elektrodialyse (33 Seiten). Es werden hier nur Verfahren beschrieben, bei denen die zu reinigenden Kolloide zwischen Membranen eingeschlossen sind oder infolge ihrer gallertartigen Beschaffenheit sich gegenüber der Wanderung von Elektrolyten und Wasserverschiebungen wie Membranen verhalten. Nach Besprechung der theoretischen Grundlagen der Elektrodialyse werden besonders die Apparatur und Methodik von W. Pauli neben dem Verfahren von Ruppel und Stern und die auftretenden Phänomene erläutert. Schliesslich wird die vielseitige Verwendung der Elektrodialyse an zahlreichen Beispielen der Literatur gezeigt.

A. Tiselius, Methode zur Bestimmung und Beweglichkeit der Ladung kolloider Teilchen (49 Seiten). Zuerst werden die Theorien der Bewegung

von kolloiden Teilchen im elektrischen Feld behandelt. Zur experimentellen Bestimmung der Teilchenbeweglichkeit wird die makroskopische Beobachtung der Wanderung der dispersen Phase benutzt, wobei man den Unterschied im Brechungsindex, Fluorescenzerscheinungen und die Lichtabsorption im Ultraviolett heranzieht. Besonders die letzte Methode wird vom Verfasser für die Kataphoresestudien von Proteinen herangezogen. Die theoretische und praktische Brauchbarkeit und die möglichen Fehlerquellen dieser Methoden werden besprochen. Die Überführungsmethode eignet sich nur für die Messung chemisch definierter hydrophiler Sole. Am genauesten ist die direkte Beobachtung der Kataphorese kolloider Teilchen im Ultramikroskop, wofür dessen spezielle Verwendung und Auswertung gezeigt wird.

The Svedberg, Molekulargewichtsbestimmung der Eiweisskörper durch Zentrifugierung. Der Verfasser hat mit seinen Mitarbeitern in den letzten 3 Jahren eine Messmethode zur Ermittlung des Molekulargewichts von Eiweisskörpern ausgearbeitet, unter Ausnutzung des Sedimentationsgleichgewichts und der Sedimentationsgeschwindigkeit innerhalb eines starken Zentrifugalfeldes. Dieses Verfahren hat bisher Werte geliefert, die denen anderer Autoren sehr nahe kommen. Das Verfahren ist wahrscheinlich auch für das Studium anderer hochmolekularer Stoffe brauchbar. Nach Behandlung der theoretischen Grundlagen der Methode wird die Apparatur und das Messverfahren in allen Details an Hand von zahlreichen Abbildungen und einigen Molekulargewichtsbestimmungen an Eiweisskörpern geschildert.

Zusammengefasst bedeuten die Lieferungen 227 und 248 durch das aus ersten Quellen geschöpfte Material einen wertvollen Beitrag zum Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. *B. Flaschenträger.*

---

## An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und (an den Verlag) zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.